

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU PHILOSOPHIAE DOCTORAT (Ph.D)
EN BIOPHYSIQUE

PAR
CHOUHAID NASR, M.Sc (PHYSIQUE)

ÉTUDE DE LA PHOTOSENSIBILISATION ET DU TRANSFERT INVERSE
D'ÉLECTRONS DANS LES CELLULES PHOTOÉLECTROCHIMIQUES
BASÉES SUR LES SEMICONDUCTEURS NANOCRISTALLINS SnO_2

Décembre 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

«Louange à Celui qui a créé tous les Couples de ce que la terre fait pousser, d'eux-mêmes, et de ce qu'ils ne savent pas! Et une preuve pour eux est la nuit. Nous en écorchons le jour et ils sont alors dans les ténébres. Et le soleil court vers un gîte qui lui est assigné; telle est la détermination du Tout-Puissant, de l'Omniprésent. Et la lune, Nous lui avons déterminé des phases jusqu'à ce qu'elle devienne comme la palme vieillie. Le soleil ne peut rattraper la lune, ni la nuit devancer le jour; et chacun vogue dans une orbite»

Saint Coran (Ya-Sin, versets 36-40)

Au Nom d'Allah, Le Tout Clément, Le Tout Miséricordieux

À la Mémoire de Mon Père

*Qui, avec ma mère, a sacrifié sa vie pour le bien-être de ses enfants
Papa, Je Suis Sûr que Tu Aurais Été Fier de Ton Chouhaid*

À Mon être Le Plus Cher, Ma Mère

Quels Honneur et Bonheur de t'Avoir comme Maman. Qu'Allah Te Garde pour Moi

À Ma Grande Soeur Fadoua

Bien qu'On diffère, Tu M'honores par Ta Simplicité, Ton intellect et Ton Amour pour Moi

À Ma Lovely Fiancée et Future Femme Sakina

Je Prie Allah qu'On s'apporte, Mutuellement, Foi, Amour, Épanouissement et Bonheur

À Mon Petit Frère Nizar

Tu Resteras toujours le Petit de la Famille.

& À Tous Ceux qui Me Sont Chers

Pour leur Amour, Compréhension et Soutien

REMERCIEMENTS

La présente thèse est l'aboutissement de 4 années et demie de travail acharné mais elle est aussi et surtout la consécration de presque 23 années d'études. Elle représente, par ailleurs, le fruit du soutien constant de plusieurs personnes. Je me permets donc de prendre quelques lignes pour souligner l'apport de chacun.

Je dois énormément de gratitude à mon directeur de thèse, le Dr. Surat Hotchandani. Son implication, son support, sa patience, son appui, ses conseils, ses suggestions, sa présence et son apport financier m'ont été d'une grande aide. Je le remercie aussi de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé la liberté de prendre de nouvelles initiatives. De plus, en tant que personne, Surat a été aimable, plaisant, sincère et dévoué, ce qui nous a permis de développer, au fil des années, une belle relation amicale.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement mon codirecteur non-officiel, le Dr. Prashant V. Kamat du Radiation Laboratory (University of Notre Dame) où tout mon projet de doctorat a été réalisé. Sa contribution à ma formation scientifique est indéniable. En somme, les Drs. Hotchandani et Kamat ont formé pour moi un duo idéal que tout étudiant gradué rêve d'avoir. Leur implication m'a permis de dépasser de loin mes attentes les plus folles, soit, entre autres, une douzaine d'articles au doctorat, l'Electrochemical Society Summer Fellowship ainsi que la prestigieuse bourse postdoctorale du CRNSG. Merci Surat, Merci Prashant.

Aux membres du Radiation Laboratory, University of Notre Dame, pour l'accueil chaleureux et pour leur aide soutenue.

Merci également au ministère de l'enseignement supérieur du Maroc, l'ACDI, le CRNSG, l'Electrochemical Society et le département d'énergie des USA pour leur soutien financier.

Aux membres de ma petite famille, pour avoir respecté et appuyé mon choix d'étudier si longtemps et pour m'avoir soutenu chacun à sa manière. Les mots m'échappent pour vous remercier.

Mes tantes, oncles, cousins et cousines tant maternels que paternels ainsi que ma grande famille ont toujours été fiers de moi. Ça m'honore et je leur suis très reconnaissant.

L'amitié est un cadeau précieux et par manque d'espace, je ne peux pas citer les noms de tous (tes) les amis (es) qui me comblent par le partage de cette complicité. Qu'ils (elles) trouvent ici mes sincères remerciements. Toutefois, des remerciements particuliers à Abdelfattah, Aymane, Habiba, Hélène, Hunada, Khalid et Nathalie.

Une jeune belle fille s'est glissée de façon discrète, harmonieuse et joyeuse dans ma vie depuis une année. Je la remercie de m'apporter joie de vie, bonheur et amour. H'biba, "*I wanna tell you that I ... you that I ... you and that I you*" (elle comprendra).

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les membres des communautés musulmanes de Trois-Rivières et de South Bend pour leur soutien et leur accueil durant mes fréquents va-et-vient entre ces deux villes.

DU MÊME AUTEUR

Mes études graduées (maîtrise et doctorat) ont duré 7 années (2 années et demie pour la maîtrise et 4 années et demie pour le doctorat). Ceci est dû en partie à ma paresse (!!) mais aussi et surtout au fait que j'ai été impliqué dans d'autres projets qui ne faisaient pas partie de ceux de mes études graduées. Certes, cette implication a prolongé un peu la durée de mes études mais elle m'a permis de diversifier mes axes de recherche et par la même occasion, d'acquérir une belle expérience de recherche et d'avoir un curriculum vitae assez solide et diversifié. Comme la présente thèse ne comportera que 3 articles, je m'offre le plaisir de citer ici-bas les références de tous mes articles publiés.

1. C. Nasr, S. Hotchandani and P. V. Kamat, "*Photoelectrochemistry of Composite Semiconductor Thin Films. Photosensitization of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled System with a Ruthenium Carboxylic Complex*", J. Phys. Chem. B, 102, 10047-10056, 1998.
2. C. Nasr, S. Hotchandani and P. V. Kamat, "*Role of Iodide in Photoelectrochemical Solar Cells. Electron Transfer between Iodide Ions and Ruthenium Polypyridyl Complex Anchored on Nanocrystalline SiO_2 and SnO_2 Films*", J. Phys. Chem. B, 102, 4944-4951, 1998.
3. S. Hotchandani, U. Ozdemir, C. Nasr, S.I. Allakhverdiev, N. Karacan, V.V. Klimov, P.V. Kamat and R. Carpentier, "*Redox Characteristics of Schiff Base Manganese and Cobalt Complexes*", Biosensors & Bioelectronics, sous press, 1998.

4. **C. Nasr**, K. Vinodgopal, S. Hotchandani, A. Chattopadhyay, and P. V. Kamat, "*Photocatalytic Reduction of Azo Dyes Naphthol Blue Black and Disperse Blue 79*", Res. Chem. Intermed., 23, 219-231, 1997.
5. **C. Nasr**, S. Hotchandani W. Kim, R. Schemhl and P. V. Kamat, "*Photoelectrochemistry of Composite Semiconductor Thin Films. Photosensitization of SnO₂/CdS Coupled Nanocrystallites with a Ruthenium Polypyridyl Complex*", J. Phys. Chem. B, 101, 7480-7487, 1997.
6. **C. Nasr**, S. Hotchandani and P. V. Kamat, "*Photoelectrochemical Behavior of Composite Semiconductor Thin Films and their Sensitization with Ruthenium Polypyridyl Complex*", Electrochemical Society Proceedings, 97-20, 130-139, 1997.
7. **C. Nasr**, S. Hotchandani and P. V. Kamat, "*Photoelectrochemical Behavior of Coupled SnO₂/CdSe Nanocrystalline Semiconductor Films*", J. Electroanal. Chem., 420, 201-207, 1997.
8. **C. Nasr**, "*Dye Capped Semiconductor Nanoclusters*", Interface (Electrochemical Society), 59, Winter 1996.
9. **C. Nasr**, K. Vinodgopal, S. Hotchandani, A. Chattopadhyay, and P. V. Kamat, "*Excited States and Reduced and Oxidized Forms of a Textile Diazo Dye, Naphthol Blue Black. Spectral Characterization Using Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis Studies*", Rad Phys. Chem., 49, 159-166, 1997.
10. S. Nsengiyumva, **C. Nasr**, S. Hotchandani and R. M. Leblanc, "Capacitance measurements of photovoltaic cells based on mixed monolayers of chlorophyll a and sulfoquinovosyldiacylglycerol", *Solar Ener. Mat. Solar Cells*, 45, 211-225, 1997.
11. **C. Nasr**, T. Taleb, S. Hotchandani and R. M. Leblanc, "*Exciton Diffusion Length in Microcrystalline Chlorophyll a*", Appl. Phys. Lett., 69 (13), 1823-25, 1996.
12. **C. Nasr**, S. Hotchandani, D. Liu and P. V. Kamat, "*Dye Capped Semiconductor Colloids. Photosensitization Aspects of Rhodamine 6G H-*

Agregates Electrostatically bound to SnO₂ Colloids", I. Phys. Chem., 100, 11054-11061, 1996.

13. C. Nasr, K. Vinodgopal, L. Fisher, S. Hotchandani, A. Chattopadhyay, and P. V. Kamat, "Environmental Photochemistry on Semiconductors Surfaces. Visible Light Induced Degradation of a Textile Diazo Dye, Naphtol Blue Black", I. Phys. Chem., 100, 8436-8442, 1996.

14. T. Taleb, C. Nasr, S. Hotchandani and R. M. Leblanc, "Effect of Temperature on Capacitance of Al/Microcrystalline chlorophyll a/Ag Sandwich Cells", J. Appl. Phys., 79 (3), 1701-1706, 1996.

15. C. Nasr, S. Hotchandani and R. M. Leblanc, "Low Frequency Capacitance Measurements of Photovoltaic Cells Based on Microcrystalline Chlorophyll a", Proc. Ind. Acad. Sci., 107, 699-708, 1995.

16. C. Nasr, S. Hotchandani and P. V. Kamat, "CdSe-SnO₂ Coupled Semiconductor Thin Films: Electrochemical and Photoelectrochemical Studies", Proc. Ind. Acad. Sci., 107, 691-698, 1995.

17. C. Nasr, S. Hotchandani, P. V. Kamat, Suresh Das, K. G. Thomas and M.V. George, "Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of Monoaza-15-crown ether Linked Cyanine Dyes: Photosensitization of Nanocrystalline SnO₂ Films", Langmuir, 11, 1777-83, 1995.

18. S. Das, S. Rajesh, C.H. Suresh, K. G. Thomas, A. Ajayaghosh, C. Nasr, P. V. Kamat and M.V. George, "Photophysical and Photoelectrochemical Behavior of Poly [styrene-co-3-(acrylamido)-6-aminoacridine]", Macromolecules, 28, 4249-54, 1995.

19. C. Nasr, S. Hotchandani H. Kassi, S. Nsengiyumva and R. M. Leblanc, "Depletion Layer Characteristics of Al/Microcrystalline Chlorophyll a/Ag Sandwich Cells", Solar Ener. Mat. Solar Cells, 36, 261-270, 1995.

RÉSUMÉ

L'étude des cellules photoélectrochimiques (CPE) basées sur la photosensibilisation de films semiconducteurs nanocristallins attire, depuis quelques temps, une attention particulière. Le présent travail s'inscrit dans un effort de comprendre les mécanismes de fonctionnement de ces cellules.

Nous avons montré qu'en présence de colloïdes SiO_2 et SnO_2 , les molécules de rhodamine (Rh) forment des agrégats-dimères de type H avec une configuration "face-à-face". Cette agrégation qui se produit sur la surface des colloïdes, même à de très faibles concentrations des molécules Rh, est le résultat d'une forte interaction électrostatique entre ces dernières et les colloïdes utilisés. L'étude de l'injection de charges dans la bande de conduction de SnO_2 nous a permis de conclure que les dimères sont les principaux responsables de ce processus avec une constante de vitesse de l'ordre de $5.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. La cellule photoélectrochimique formée de la Rh adsorbée sur un film nanocristallin SnO_2 génère un courant anodique du à cette injection de charges. Toutefois, l'efficacité de génération du photocourant est faible et nous avons proposé que ceci résulte du processus du transfert inverse d'électrons. En effet, ce dernier est trouvé rapide et est seulement d'un à deux ordres de grandeur plus petit que celui de l'injection de charges.

Le rôle de l'électrolyte est primordial dans le fonctionnement de ces CPE dans la mesure où il prévient le transfert inverse d'électrons par régénération

rapide du sensibilisateur. Nous nous sommes intéressé à cet effet mais nous avons aussi mené une étude systématique et détaillée sur l'interaction des ions iodures I^- , présents dans l'électrolyte avec le sensibilisateur, un complexe de ruthénium, $Ru(II)$ adsorbé sur un film nanocristallin. Nos résultats ont indiqué que les ions I^- participent au "quenching" de la fluorescence de $Ru(II)$ excité, adsorbé sur SiO_2 avec une constante de vitesse de $1.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette interaction peut générer $Ru(I)$ et $I_2^{\bullet-}$, produits résultant du transfert d'électrons entre I^- et $Ru(II)^*$ mais seulement à de fortes concentrations d'ions iodures ($> 0.01 \text{ M}$). Par contre, dans le cas du $Ru(II)$ adsorbé sur des films SnO_2 , l'injection de charges de $Ru(II)^*$ à la bande de conduction du semiconducteur est le processus dominant avec comme résultat la production de l'état oxydé $Ru(III)$ du sensibilisateur. L'oxydation de I^- par $Ru(III)$ qui contrôle la régénération du sensibilisateur dans notre CPE, a été confirmée par la production de $I_2^{\bullet-}$ avec une constante de vitesse de $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Par ailleurs, il est reconnu que le processus du transfert inverse d'électrons est néfaste au bon fonctionnement de ces CPE. Lors de ce travail, l'effet bénéfique du couplage de deux semiconducteurs nanocristallins, de niveaux d'énergie appropriés, dans la réduction du taux de cet effet a été démontré. Ceci s'est traduit par une meilleure efficacité de génération des charges dans les CPE couplées comparées à celles non couplées. Finalement, notre étude sur la dépendance de cet effet avec l'épaisseur des films semiconducteurs utilisés, nous a amené à conclure qu'il existe une balance délicate entre le processus de séparation de charges et celui de la recombinaison et donc à mettre en évidence l'importance de l'optimisation de l'épaisseur des films nanocristallins.

CHOIX DES ARTICLES

Avant d'entamer la rédaction de la présente thèse, je me suis retrouvé devant un heureux dilemme: quels articles y inclure et quelle direction lui donner? En effet, j'ai eu l'immense chance d'être associé à une équipe innovatrice et très productive me permettant de publier au doctorat 12 articles dans des revues renommées et 2 comptes rendus de conférence. J'avais deux choix, (1) me concentrer sur un seul sujet comme le couplage des semiconducteurs (références 197, 198, 200, 207, 208 et 209)*, les nouveaux sensibilisateurs (références 40, 143 et 147)* ou la dégradation photocatalytique (références 48, 92 et 93)* ou écrire une thèse plus générale incluant mes meilleurs travaux. La première option aurait été plus facile à écrire et à défendre mais je pense que certains résultats auraient été redondants. Après mûre réflexion, j'ai donc opté pour la deuxième option même si je sais pertinemment qu'elle sera plus difficile. Je considère que cette option a plus de mérite scientifique et peut soulever de bonnes discussions. Toutefois, pour conserver une certaine unité dans le présent texte, je n'ai malheureusement pas pu insérer un chapitre traitant mes résultats sur la photocatalyse. Le lecteur intéressé peut se référer à mes articles.

Enfin, je voudrais mentionner que j'assume l'entière responsabilité des résultats et interprétations du présent travail.

* Les références citées portent les mêmes numéros que ceux du chapitre 1.

FORME DE LA THÈSE

Ce travail est, en général, présenté conformément aux normes de présentation des travaux de recherche dans les programmes d'études avancées de l'UQTR. Toutefois, les modifications citées et expliquées ici-bas ont été apportées.

Les 3 articles inclus dans cette thèse (chapitres 2, 3 et 4) ont tous été publiés à la revue "Journal of Physical Chemistry", une publication de l'American Chemical Society (ACS). Pour conserver l'uniformité des autres chapitres (1 et 5) avec ces articles, j'ai opté pour l'utilisation des normes du ACS pour la présentation des références de tous les chapitres.

Par ailleurs, pour faciliter la tâche du lecteur, au lieu de mettre une liste des figures pour chaque article, j'ai mis chaque figure avec sa légende sur la même page. Un dernier changement mineur par rapport à la forme des articles soumis, est la numérotation des figures pour organiser correctement la liste générale des figures. Ainsi, à titre d'exemple, la figure 1 du premier article (chapitre 2) est numérotée par figure 2.1.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
<i>Dédicace</i>	iii
<i>Remerciements</i>	iv
<i>Du même auteur</i>	vi
<i>Résumé</i>	ix
<i>Choix des articles</i>	xi
<i>Forme de la thèse</i>	xii
<i>Table des matières</i>	xiii
<i>Liste des figures</i>	xix
<i>Liste des schémas</i>	xxviii
<i>Liste des tableaux</i>	xxix

CHAPITRE

1. INTRODUCTION

1.1	Cellules photoélectrochimiques.....	1
1.1.1	Bref historique	1
1.1.2	Cellule de Grätzel	4
1.2	Semiconducteurs colloïdaux.....	6
1.2.1	Définition.....	6
1.2.2	Préparation	6
1.2.3	Propriétés	7

1.2.4	Conséquences.....	9
1.2.5	Applications	10
1.3	Cellules photoélectrochimiques pour la conversion énergétique	12
1.3.1	Principe.....	12
1.3.2	Efficacité d'absorption de la lumière.....	14
1.3.3	Efficacités d'injection et de collection des charges	16
1.3.4	Sensibilisateurs utilisés.....	18
1.4	Théorie de l'agrégation	20
1.5	Semiconducteurs couplés.....	22
1.6	Objectifs de recherche	25
1.7	Références	33

2. DYE CAPPED SEMICONDUCTOR NANOCLUSTERS. EXCITED STATE AND PHOTSENSITIZATION ASPECTS OF RHODAMINE-6G H-AGGREGATES BOUND TO SiO₂ AND SnO₂ COLLOIDS

2.1	Abstract.....	53
2.2	Introduction.....	54
2.3	Experimental section	56
2.3.1	Materials.....	56
2.3.2	Laser flash photolysis experiments	56
2.3.3	Photoelectrochemical experiments.....	57
2.4	Results and discussion	59

2.4.1	Agregation of rhodamine 6G on SiO ₂ and SnO ₂ colloids	59
2.4.2	Emission measurements.....	62
2.4.3	Excited states.....	63
2.4.3.1	Rh-monomer in aqueous medium.....	63
2.4.3.2	Rh-SiO ₂ system.....	64
2.4.3.3	Rh-SnO ₂ system.....	65
2.4.4	Reverse electron transfer between (Rh) ₂ ⁺ • and trapped electrons	68
2.4.5	Sensitized photocurrent generation in dye-capped nanocrystalline semiconductor films.....	70
2.5	Conclusions	73
2.6	Acknowledgments	73
2.7	References	74

3. ROLE OF IODIDE IN PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELLS. ELECTRON TRANSFER BETWEEN IODIDE IONS AND RUTHENIUM POLYPYRIDYL COMPLEX ANCHORED ON NANOCRYSTALLINE SiO₂ AND SnO₂ FILMS

3.1	Abstract	94
3.2	Introduction.....	95
3.3	Experimental section	98
3.3.1	Materials.....	98
3.3.2	Preparation of SnO ₂ particulate films.....	98

3.3.3	Modification with Ru(2,2'-bipyridine) ₂ (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) ²⁺	98
3.3.4	Laser flash photolysis experiments	99
3.4	Results and discussion	101
3.4.1	Absorption characteristics of dye-modified SiO ₂ and SnO ₂ thin films	101
3.4.2	Quenching of Ru(II)* by iodide ions.....	102
3.4.3	Excited-state behavior of Ru(II)-modified nanocrystalline SnO ₂ film in the presence of iodide ions.....	106
3.4.4	Dependence of I ₂ • ⁻ yield on the iodide ion concentration and excitation intensity.....	109
3.4.5	Kinetics of reaction between Ru(III) and I ⁻	110
3.5	Conclusions	114
3.6	Acknowledgments	115
3.7	References	116

4 PHOTOELECTROCHEMISTRY OF COMPOSITE SEMICONDUCTOR THIN FILMS. II. PHOTSENSITIZATION OF SnO₂/TiO₂ COUPLED SYSTEM WITH A RUTHENIUM POLYPYRIDYL COMPLEX

4.1	Abstract	136
4.2	Introduction.....	137
4.3	Experimental section	142

4.3.1	Materials.....	142
4.3.2	Preparation of SnO ₂ particulate films.....	142
4.3.3	Preparation of OTE/TiO ₂ and coupled OTE/SnO ₂ /TiO ₂ electrodes.....	143
4.3.4	Modification with Ru(2,2'-bipyridine) ₂ (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) ²⁺ :	143
4.3.5	Photoelectrochemical measurements	144
4.3.6	Laser flash photolysis experiments	144
4.4	Results	146
4.4.1	Absorption and photoelectrochemical properties of OTE/SnO ₂ , OTE/TiO ₂ and OTE/SnO ₂ /TiO ₂ electrodes..	146
4.4.2	Ru(II)-modified nanocrystalline semiconductor electrodes.....	147
4.4.2.1	Absorption characteristics	147
4.4.2.2	Photoelectrochemical behavior	148
4.4.2.2.1	Photocurrent action spectra.....	148
4.4.2.2.2	Dependence of IPCE with side of illumination	152
4.4.2.2.3	Photovoltage response.....	154
4.4.2.2.4	Dependence of IPCE with thickness of TiO ₂ film.....	155
4.4.2.2.5	Back electron transfer.....	156
4.4.2.2.6	Dependence of k _r with thickness of TiO ₂ film.....	159

4.5	Discussion	160
4.6	Conclusions	168
4.7	Acknowledgments	169
4.8	References	170

5. CONCLUSIONS

5.1	Agrégation sur la surface des colloïdes.....	186
5.2	Interaction de l'électrolyte avec le sensibilisateur.....	189
5.3	Couplage des semiconducteurs	191
5.4	Perspectives de recherche	193
5.4.1	Aspects fondamentaux.....	193
5.4.1.1	Séparation de charges.....	194
5.4.1.2	Transport de charges.....	194
5.4.1.3	Longueur de diffusion	195
5.4.2	Aspects appliqués	195
5.4.2.1	Développement des semiconducteurs couplés.....	196
5.4.2.2	Cellules solides	196
5.5	Pensées	197
5.6	Références	198

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1: Diagramme de corrélation spatiale des états électroniques pour les semiconducteurs de volume et ceux colloïdaux.....	8
1.2: Schéma du principe de fonctionnement d'une CPE basée sur la photosensibilisation.....	13
1.3: (A) Mécanisme de génération du photocourant dans une CPE par photosensibilisation des semiconducteurs nanocristallins SnO ₂ par des chlorophylles. (B) Illustration des niveaux d'énergie de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) de SnO ₂ , des potentiels redox (E^0), des états fondamental et excité de la Chl b et du couple redox I^-/I_3	15
1.4: Illustration des niveaux d'énergie des monomères et des agrégats ...	21
1.5: Diagrammes illustrant les mécanismes de séparation des charges dans (A) un système CdS et (B) un système couplé ZnO/CdS.....	24

2.1: (A) Absorption spectra of 10.7 μM Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SiO_2 . (a) 0, (b) 0.13, (c) 0.26, (d) 0.39, (e) 0.52, (f) 0.65 and (g) 0.8 mM. (The corresponding concentration of SiO_2 colloidal suspension in aqueous solution without dye was used as reference). The inset shows the dependence of $(1-m)/m^2$ on the concentration of SiO_2 colloids. (B) Absorption spectra of 10 μM Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SnO_2 . (a) 0, (b) 0.04, (c) 0.08, (d) 0.12, (e) 0.16, (f) 0.2, (g) 0.24, (h) 0.28 and (i) 0.52 mM. (corresponding concentration of SnO_2 colloidal suspension in aqueous solution without dye was used as reference). The inset shows the dependence of $(1-m)/m^2$ on the concentration of SnO_2 colloids..... 79

2.2: (A) Emission Spectra of 3 μM of Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SnO_2 . (a) 0, (b) 0.08, (c) 0.12, (d) 0.16, (e) 0.24 and (f) 0.32 mM. Excitation was 490 nm. (Emission spectra were corrected for instrument response). (B) Emission Spectra of 3 μM of Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SiO_2 : (a) 0, (b) 0.08, (c) 0.16, (d) 0.28, (e) 0.36, (f) 0.44 and (g) 0.6 mM. Excitation was at 505 nm. (Emission spectra were corrected for instrument response). (C) Excitation Spectrum of 3 μM Rh in aqueous solution: (a) in the absence of any colloids (monitoring wavelength 550 nm). (b) & (c) with 0.6 mM colloidal SiO_2 . Spectra

(b) and (c) were recorded at different emission monitoring wavelengths, 600 nm and 540 nm, respectively. (All the spectra are corrected for the variation in excitation light intensity)	81
2.3: Time resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution of 20 μM of Rh. The spectra were recorded at $\Delta t = 100, 2500$ and 5000 ps after laser pulse excitation. The inset shows the decay of the excited singlet state at 435 nm.....	83
2.4: Time resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SiO_2 . The spectra were recorded at $\Delta t = 25, 250$ and 4000 ps after laser pulse excitation.	84
2.5: Absorption time profiles spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SiO_2 at (A) 435 nm and (B) 490 nm.....	85
2.6: Time resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 . The spectra were recorded at $\Delta t = 25, 250$ and 1200 ps after laser pulse excitation.	86

- 2.7: Absorption time profiles spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 at (A) 435 nm and 470 nm and (B) 455 nm..... 87
- 2.8: Transient absorption spectrum of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 recorded after 532 nm laser pulse (pulse width 6 ns) excitation at 1 μs . The inset shows the dependence of the cation radical yield (ΔA at 455 nm) on the relative laser dose. (1 a.u. unit corresponds to 0.7 mJ/pulse)..... 88
- 2.9: Absorption time profile spectrum of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 recorded after 532 nm laser pulse excitation at 455 nm..... 89
- 2.10: Absorption spectra of an aqueous solution of Rh (14 μM) during the surface modification of OTE/ SnO_2 electrode. The spectra were recorded (a) before and (b) after immersing the electrode in the dye solution. The absorption spectrum of Rh adsorbed on the nanocrystalline SnO_2 film (OTE/ SnO_2 /(Rh) $_2$) is shown in spectrum (c)..... 90
- 2.11: (a) Action spectrum and (b) absorption spectrum of OTE/ SnO_2 /(Rh) $_2$ electrode. The spectrum (c) shows the photocurrent response of a bare OTE/ SnO_2 electrode recorded

before dye modification (electrolyte, 0.025 M KI in water, pH \approx 5, back face illumination, area of illumination 1 cm²). The inset shows the dependence of IPCE at 475 nm on the applied voltage. Platinum wire was used as counter electrode and Ag/AgCl as reference electrode. The difference between the photocurrent measured at different excitation wavelengths and dark current were used to obtain IPCE values as per eq. 8.....

91

- 3.1: Absorption spectra (a and b) and their corresponding emission spectra (c and d) of OTE/SiO₂/Ru and OTE/SnO₂/Ru electrodes respectively. The emission spectra were recorded after a 460 nm excitation in a front face geometry and were corrected for instrument response. The electrodes were immersed in an acetonitrile solution and placed in a three-compartment cell..... 123
- 3.2: Emission spectra of OTE/SiO₂/Ru electrode in acetonitrile solution of LiI: (a) 0, (b) 0.01 (c) 0.02, (d) 0.027 and (e) 0.038 M. Excitation was 460 nm. The inset shows the dependence of I_0/I on the concentration of LiI..... 124
- 3.3: Graph of the reciprocal of the lifetime τ_r of OTE/SiO₂/Ru electrode versus the concentration of LiI in the acetonitrile solution. The inset shows a typical trace for the time-resolved luminescence at 640 nm..... 125

- 3.4: Transient absorption spectra of OTE/SiO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0 and (b) 0.2 M. The spectra were recorded in a front face geometry and recorded after a 532 nm laser pulse (pulse width 6ns) at 50 ns..... 126
- 3.5: Absorption time profiles spectra recorded following 532 nm laser pulse excitation of OTE/SiO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0 and (b) 0.2 M at (A) 397 nm and (B) 380 nm..... 127
- 3.6: Transient absorption spectra of OTE/SnO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0 and (b) 0.2 M. The spectra were recorded in a front face geometry and recorded after a 532 nm laser pulse (pulse width 6ns) at 100 ns. The inset shows the absorption time profile spectra at 380 nm with the same concentration of LiI..... 128
- 3.7: Dependence of the production of I₂^{-•} with (a) OTE/SnO₂/Ru and (b) OTE/SiO₂/Ru electrodes in contact with 0.2 M LiI in acetonitrile. The maximum absorbance at 380 nm was monitored following a 532-nm laser excitation of the electrodes in a front face geometry..... 129
- 3.8: Dependence of I₂^{-•} yield on the incident laser intensity. The maximum absorbance at 380 nm was monitored following a 532 nm laser excitation of the electrodes in a front face geometry (Electrolyte: 0.2 M LiI)..... 130

- 3.9: (A) Absorption time profiles spectra at 460 nm recorded following 532 nm laser pulse excitation of OTE/SnO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0, (b) 1.4×10^{-5} , (c) 2.2×10^{-5} , (d) 5.45×10^{-5} and (e) 5×10^{-4} M. (B) Absorption time profiles spectra at 490 nm recorded following 532 nm laser pulse excitation of OTE/SnO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0, (b) 5×10^{-4} , and (c) 10^{-3} M..... 131
- 3.10: Kinetic analysis of Ru(II) recovery in the experiment described in Figure 3.9B (curve a). The solid line shows the kinetic fit using expression (9) (Please note that the recovery traces recorded at four different time scales were merged to obtain an even spread of data points.) The residue of the kinetic fit is also shown..... 132
- 3.11: Dependence of the rate constant of Ru(II) recovery, $1/\langle\tau_k\rangle$, of OTE/SnO₂/Ru electrode versus the concentration of LiI in the acetonitrile solution..... 133
- 4.1: (A) Absorption, and (B) photocurrent action spectra of (a) OTE/SnO₂ (b) OTE/TiO₂, and (c) OTE/SnO₂/TiO₂ electrodes. The respective thicknesses of the films are: SnO₂ = 0.75 μm and TiO₂ = 0.75 μm for electrodes (a) and (b), while those for the coupled electrode (c) are, SnO₂ = 0.75 μm and TiO₂ = 0.25 μm . For IPCE measurements, electrolyte employed is 0.02 M aqueous NaOH..... 177

- 4.2: Absorption spectra of OTE/SnO₂/TiO₂ electrode, (a) before, and (b) after modification with Ru(II). The inset shows the absorbance of OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system at 460 nm with varying thickness of TiO₂ film. The thickness of SnO₂ film was kept constant at 0.75 μm , and zero thickness of TiO₂ film refers to OTE/SnO₂/Ru(II)..... 178
- 4.3: Photocurrent action spectra of (a) OTE/SnO₂/Ru(II), (b) OTE/TiO₂/Ru(II), (c) coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II), and (d) reverse coupled OTE/TiO₂/SnO₂/Ru(II) systems. (electrolyte: 0.04 M I₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile). The thicknesses of the semiconductor films for systems (a) and (b) are, SnO₂ = 0.75 μm and TiO₂ = 0.75 μm , respectively, while those for systems (c) and (d) are, respectively, SnO₂ = 0.75 μm , TiO₂ = 0.25 μm ; and TiO₂ = 0.75 μm , SnO₂ = 0.75 μm 179
- 4.4: Energy level diagram illustrating the conduction band (CB) and valence band (VB) of SnO₂ and TiO₂, and redox potentials (E^0) of ground and excited states of Ru(II) and of redox couple I⁻/I₃⁻. The processes *ds* and *et* represent, respectively, the deactivation of Ru(II)* to the ground state and electron transfer, while k_r is the back electron transfer rate constant..... 180
- 4.5: Photocurrent action spectra of (A) simple OTE/TiO₂/Ru(II), and (B) coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) systems for back face (a) and front

face (b) illumination modes. (electrolyte: 0.04 M I ₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile). The thickness of the semiconductor films are as described in Fig. 4.3.....	181
4.6: Open-circuit photovoltage response of OTE/SnO ₂ /TiO ₂ /Ru(II) system to visible light illumination. (electrolyte: 0.04 M I ₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile).....	182
4.7: Variation of IPCE at 460 nm with the thickness of TiO ₂ film in (A) coupled OTE/SnO ₂ /TiO ₂ /Ru(II) system; the thickness of SnO ₂ film was kept constant at 0.75 μm, and zero thickness of TiO ₂ film refers to OTE/SnO ₂ /Ru(II), and (B) simple OTE/TiO ₂ /Ru(II) system. (electrolyte: 0.04 M I ₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile).....	183
4.8: Absorption-time profiles recorded at 397 nm following the 532 nm laser pulse exictation of (a) OTE/SnO ₂ /Ru(II), (b) OTE/TiO ₂ /Ru(II), and (c) OTE/SnO ₂ /TiO ₂ /Ru(II) systems.....	184
4.9: Dependence of back electron transfer rate constant, k _r , on thickness of TiO ₂ film in coupled OTE/SnO ₂ /TiO ₂ /Ru(II) system.....	185

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma	Page
2.1: Dye-capped SnO ₂ colloids.....	55
2.2: Illustration of the energy levels (S = singlet; T = triplet) of monomer and aggregate that control the excited state dynamics.....	60
3.1: Reaction pathways with which iodide ions can interact with (a) excited sensitizer (S*) or (b) oxidized sensitizer (S ⁺) at the oxide surface; Both these processes generate I ₂ ^{•-} as the electron-transfer product.....	96
3.2: Schematic illustration of pump-probe technique used to investigate Ru(II)-modified SnO ₂ and SiO ₂ films that were cast on an optically transparent electrode (OTE); Iodide ions are present in the solution phase.....	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
4.1: Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) and maximum photovoltage, V_{oc} , and back electron transfer, k_r , of Ru(III) complex adsorbed on different nanocrystalline semiconductor electrodes.....	176

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Cellules photoélectrochimiques:

1.1.1 Bref historique:

La qualité de notre vie dépend considérablement de la disponibilité des ressources énergétiques. De nos jours, la consommation énergétique mondiale atteint déjà 6000 gigawatts et ne cesse d'augmenter de façon inquiétante. Ceci implique une augmentation de la combustion des fossiles et donc amène à l'aggravation de la pollution environnementale et à la dégradation de notre vie sur terre. Les scientifiques s'entendent pour dire que cette dernière est sérieusement menacée si nous ne développons pas des ressources énergétiques renouvelables dans un futur proche. La production de l'énergie nucléaire sans danger pour l'environnement a été présentée comme une alternative idéale pour répondre à cette demande croissante d'énergie. Toutefois, la crédibilité de cette industrie a été sérieusement mise en doute par la catastrophe de Tchernobyl en Union Soviétique (1986) et à un degré moindre celle de Three Mile Island aux États-Unis (1979). Jusqu'à présent, les scientifiques découvrent de nouvelles conséquences dramatiques de la première catastrophe sur

l'équilibre écologique de la région ainsi que le nombre de morts et de maladies liés à ce désastre nucléaire.

Face aux dangers croissants et aux conséquences découlant de la production et de l'utilisation de ces énergies et à cause de la limitation des ressources naturelles, les recherches se sont orientées vers l'exploitation de l'énergie solaire en particulier les systèmes qui peuvent mimer la photosynthèse naturelle dans la collecte et la conversion du rayonnement solaire en énergie. Cette approche paraît attrayante car la terre reçoit en une année une énergie supérieure à celle correspondant aux ressources fossiles totales. À cet égard, je voudrais citer l'éminent scientifique français Frédéric Joliot Curie (1900-1958) qui, déjà en 1956, disait devant le conseil économique de la république française *"À mon avis, il faut s'occuper très sérieusement, et dès maintenant de l'énergie solaire. C'est sans doute par des recherches techniques que l'on arrivera à améliorer considérablement les procédés d'utilisation de l'énergie de la radiation solaire. C'est je le répète, un problème d'une très grande importance, qui devrait intéresser l'industrie française et les établissements de recherches appliqués de l'État..."*

La première observation de ce phénomène date de 1839 quand, en illuminant une électrode de platine (Pt) ou de chlorure d'argent (AgCl) immergée dans une solution électrolytique et connectée à une contre-électrode, Becquerel observa la production d'un photovoltage.¹ Toutefois, comme compris par après, il y avait une différence phénoménologique dans l'utilisation de ces deux électrodes comme photoanode. En effet, le platine est un métal et le courant observé était dû à la photoionisation connue de nos jours par l'effet photoélectrique et expliquée par Einstein² en 1905. Le

comportement de l'électrode AgCl comme photoanode, appelé effet Becquerel, ne fut compris qu'avec les travaux de Brattain et Garrett en 1954 qui lancèrent ainsi le domaine de la photoélectrochimie.³ Ils ont ainsi démontré que cet effet a pour cause la présence d'une interface semiconducteur/électrolyte et plus particulièrement l'établissement d'une jonction semiconducteur/électrolyte avec un champ électrique interne. Il est bon de mentionner qu'un récent numéro spécial du respectueux *Journal of Physical Chemistry* se consacra exclusivement à la photoélectrochimie dans plusieurs de ses aspects et ceci à la mémoire du Pr. Gerischer, un pionnier dans le domaine (J. Phys. Chem.B., 101 (14), 1997).

Les applications potentielles des cellules photoélectrochimiques (abrégées ci-dessous par CPE) n'ont été révélées qu'au début des années soixante-dix par les travaux de Honda et Fujishima.^{4,5} Ces derniers démontrèrent que l'utilisation d'anodes formées du semiconducteur TiO₂ permet d'achever l'oxydation de l'eau en oxygène à des potentiels plus négatifs que le potentiel redox standard du couple redox H₂O/O₂.

L'espoir d'utiliser ces CPE comme convertisseurs de l'énergie solaire surtout avec la crise du pétrole de 1973, a accru la recherche scientifique dans ce domaine. Ces cellules furent formées de semiconducteurs cristallins ou polycristallins, qui étaient en contact avec des solutions électrolytiques ou sur lesquels on adsorbait des matériaux tels que le cristal violet⁶, le méthylène bleu⁷⁻⁹ ou les cyanines.¹⁰ Toutefois, la faible efficacité de conversion (< 1 %), de sévères problèmes de stabilité ainsi que la diminution du prix des cellules conventionnelles à base de silicium et d'arséniure de gallium (GaAs) stoppèrent le développement de ces cellules.

1.1.2 Cellule de Grätzel:

Un regain d'intérêt se manifesta récemment par les travaux fort intéressants de Grätzel et collaborateurs de l'école polytechnique de Lausanne.¹¹⁻¹³ Ce groupe démontra qu'une CPE formée d'un film transparent de semiconducteurs nanocristallins (TiO_2) sur lesquels est adsorbée une couche mince d'un complexe de ruthénium (Ru(II)) trinuélaire a une efficacité de conversion de $\sim 10\%$ (cette cellule est communément appelée cellule de Grätzel). L'originalité dans leur approche réside dans l'utilisation d'un film semiconducteur très poreux (nous verrons par après l'avantage de cette approche). Aussi, une condition importante est l'attachement du complexe ruthénium à la surface du TiO_2 à travers ses groupements carboxyliques¹⁴, une technique proposée auparavant par Dare-Edwards *et al.*¹⁵ Une grande attention est accordée à cette nouvelle cellule parce qu'elle coûte 10-20% le prix des cellules solaires actuelles et qu'elle est stable. Notons que trois laboratoires indépendants ont confirmé les valeurs des efficacités obtenues¹⁶⁻¹⁸ alors que Smestad¹⁹ démontra théoriquement qu'une efficacité d'au moins 10 % et un voltage de 1V peuvent être obtenus avec de telles cellules.

Il reste que pour des applications pratiques, ces CPE doivent au moins durer 20 années, ce qui correspond à des millions de rotation (turnovers) pour le Ru(II) qui joue le rôle de sensibilisateur. De plus, ce dernier doit supporter des températures élevées dans les CPE. À cet égard, Nazeeruddin *et al.*¹³ ont montré que la chute du courant dans ces cellules pendant 10 mois est inférieure à 20 %, donc une bonne stabilité. La seule ombre au tableau est venue récemment de l'équipe de l'éminent scientifique Tributsch, un des pionniers de la photosensibilisation^{20,21} qui a mis en doute la bonne stabilité de la cellule

de Grätzel²². À travers une étude infrarouge détaillée, les auteurs prétendent que les complexes Ru, sous l'effet d'une illumination prolongée, se décomposent en fragments et se détachent ainsi des semiconducteurs TiO₂. Toute une polémique scientifique a suivi la publication de cet article et les discussions restent houleuses aux congrès scientifiques. La réponse de l'équipe de Grätzel ne tarda pas. En effet, dans un récent article, elle rapportait que les performances de leur cellule restent inchangées après 7000 hr d'exposition continue à un simulateur de lumière, soit l'équivalent de 6 années d'illumination solaire en Europe centrale.²³ La polémique reste donc présente et plusieurs industries sont en train d'évaluer de façon très précise et adéquate la stabilité de la cellule de Grätzel.

Toutefois, il reste que les travaux de Grätzel et collaborateurs ont relancé la recherche dans ce domaine (pour une revue complète, le lecteur peut se référer aux articles de revue de Lampert²⁴, Kamat²⁵ et Hagfeldt et Grätzel²⁶). Ainsi de nouvelles électrodes basées sur des semiconducteurs colloïdaux ou nanocristallins ont été développées et leurs propriétés ont été explorées dans notre laboratoire et ailleurs.²⁷⁻³⁴ Ces travaux incluent aussi la photosensibilisation de ces semiconducteurs par des molécules ou colorants inorganiques et organiques (par exemple^{16,31,35-41}) ainsi que l'étude des mécanismes de séparation de charges.⁴²⁻⁴⁴ D'autres travaux se penchèrent sur l'utilisation de ces semiconducteurs dans la rectification du photocourant,^{45,46} la photocatalyse assistée électrochimiquement^{47,48} ainsi que l'effet électrochromique et photoélectrochromique.^{49,50}

Comme mentionné ci-haut, la nouveauté dans ce type de CPE réside dans l'utilisation d'un support semiconducteur dans sa forme nanocristalline

au lieu de sa forme cristalline ou polycristalline. La question qui s'impose alors est: pourquoi les semiconducteurs, dans leur forme nanocristalline (nanoparticules) présentent des propriétés aussi intéressantes? Nous devons préciser qu'en solution, ces semiconducteurs sont appelés semiconducteurs colloïdaux ou colloïdes alors qu'en films, ils sont appelés semiconducteurs nanocristallins ou nanocristaux.

1.2 Semiconducteurs colloïdaux

1.2.1 Définition

Par définition, les colloïdes sont des particules qui ont des rayons inférieurs à 100 Å. Ils se distinguent donc des macroparticules par leur taille. En effet, ces dernières forment des solutions turbides alors que les colloïdes sont plus petits et forment des solutions claires. Ils représentent donc un état de la matière dans la région de transition entre les structures moléculaires et celles de volume des solides.

1.2.2 Préparation

La plupart des semiconducteurs colloïdaux étudiés sont des oxydes et des chalcogénides de métaux divers.^{28,45,51-59} En général, leur préparation nécessite leur précipitation à partir de solutions homogènes par addition contrôlée d'anions (ou cations) ou par hydrolyse forcée. Toutefois, dans tous les cas, une grande attention est alors exigée pour arrêter leur précipitation au moment propice pour ainsi éviter la formation d'agglomérats. À titre d'exemple, le mélange contrôlé d'ions Cd^{2+} avec des ions sulfures mène à la formation d'ultra petites particules colloïdales CdS .⁶⁰⁻⁶² De façon similaire, l'hydrolyse

forcée est employée pour préparer des oxydes de métaux tels que TiO_2 ^{51,63}, ZnO ^{53,64}, WO_3 ^{49,65}, CdO et In_2O_3 .⁶⁶ La taille ainsi que la distribution des particules formées se contrôlent en variant les paramètres expérimentaux tels que la concentration des précurseurs, la température de la réaction ainsi que la nature et le milieu stabilisateur. Il est à noter qu'il existe d'autres méthodes de préparation moins répandues telles que la dissociation de poudres cristallines.⁶⁷ L'article de revue de Kamat présente, entre autres, un résumé intéressant des techniques de préparation.²⁵

1.2.3 Propriétés

À cause de la taille des nanoparticules, leurs propriétés physiques et chimiques changent graduellement du comportement moléculaire à celui de l'état solide en augmentant leur taille. Les nouvelles propriétés de ces matériaux sont basées sur deux effets. Premièrement, les propriétés de surface, qui sont en général négligées dans le traitement classique des solides, deviennent de plus en plus importantes car le nombre d'atomes sur la surface devient comparable à celui du noyau intérieur cristallin. Ces changements géométriques résultent en des propriétés complètement différentes du solide nanocristallin. Deuxièmement, dans le cas des semiconducteurs nanocristallins, un effet électronique additionnel apparaît. En effet, ces nanoparticules semiconductrices, à cause de leur petite taille (< 10 nm), peuvent exhiber des effets de quantification (d'où le nom, particules Q) dus à la délocalisation des charges dans un espace confiné. Ce phénomène a été traité dans plusieurs articles (la référence de Yoffe⁶⁸ est l'une des plus récentes revues dans le domaine). Brièvement, quand le diamètre de la particule devient plus petit que le rayon de Bohr du premier exciton (de l'ordre de 10 nm pour la

plupart des semiconducteurs), la bande interdite effective du semiconducteur augmente et devient de plus en plus grande en diminuant davantage la taille des nanocristaux. Ce phénomène cause la division des bandes d'énergie du semiconducteur en états discrets comme un atome ou une molécule et le déplacement vers le bleu (longueurs d'onde plus petites) du seuil d'absorption fondamental du semiconducteur (figure 1.1).

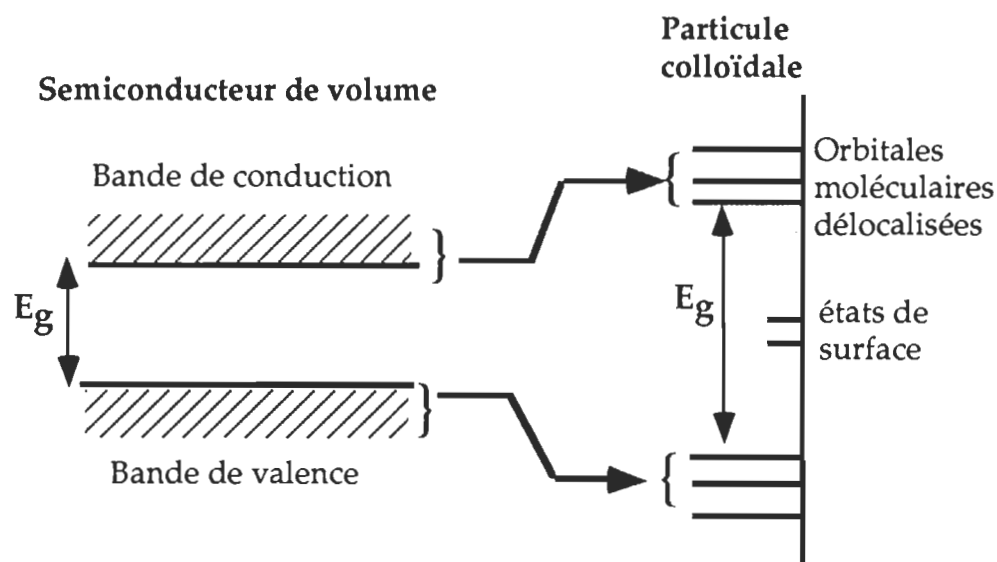


Figure 1.1: Diagramme de corrélation spatiale des états électroniques pour les semiconducteurs de volume et ceux colloïdaux

La théorie de Mie, qui décrit de façon adéquate le comportement optique des semiconducteurs, subit alors des déviations à la suite de cet effet de quantification. Plusieurs travaux se sont penchés sur ces effets dans les particules semiconductrices et nous citons à cet égard les travaux pionniers de Berry⁶⁹ et Papavassiliou.⁷⁰ Par ailleurs, Hayashi *et al.*⁷¹ furent les premiers à observer que la diminution du diamètre des petites particules de CdS entraînait un déplacement vers le bleu de l'absorption et de la luminescence.

Par ailleurs, des recherches intenses ont été menées pour calculer les niveaux d'énergie électroniques dans ces semiconducteurs. Nous référons à cet égard aux travaux de Brus^{72,73} ainsi que ceux de Henglein et ses collaborateurs.⁷⁴⁻⁷⁶ De façon approximative, l'énergie de ces niveaux ou états quantifiés est inversement proportionnelle à la masse effective et au carré du diamètre de la particule. Il faudra aussi citer les travaux récents de Fitzmaurice et ses collaborateurs⁷⁷⁻⁸⁴ qui utilisèrent une méthode spectroscopique originale pour déduire les énergies absolues des bandes de valence et de conduction dans des films nanocristallins de TiO_2 et ZnO . Récemment, ils rapportèrent⁸⁵, pour la première fois, une valeur exacte de la masse effective du trou dans un film nanocristallin de TiO_2 .

1.2.4 Conséquences

Les conséquences de tous ces effets sont que des semiconducteurs de même composition chimique et de structure cristalline identique peuvent avoir des propriétés physiques différentes, en particulier les propriétés optiques et électroniques. Ainsi, grâce à la division des niveaux d'énergie à la suite de la quantification, des réactions d'oxydation et de réduction qui ne pouvaient avoir lieu avec des matériaux de volume se réalisent maintenant avec les mêmes matériaux mais de taille plus petite. À titre d'exemple, Nedeljkovic *et al.*⁸⁶ ont démontré que la réduction du CO_2 en HCOOH peut se réaliser en présence de particules de CdSe (50 Å) alors que la réaction ne se produit pas si le diamètre de ces mêmes particules est de 1000 Å.

Une autre conséquence très importante de la taille des particules semiconductrices est que les films formés de ces dernières sont hautement

poreux. Cette propriété est très intéressante pour les CPE car elle augmente grandement le nombre de molécules adsorbées sur la surface des semiconducteurs, et par conséquent, la surface effective et la capacité d'absorption de la lumière par le sensibilisateur sont accrues.⁸⁷ Ainsi, une monocouche d'un complexe de ruthénium adsorbé sur un film hautement poreux de TiO_2 absorbe 46 % de la lumière incidente. À titre de comparaison, sur une surface lisse (ex. un film polycristallin), une monocouche d'une molécule sensibilisatrice absorbe moins de 1% de la lumière incidente.¹² Rappelons que la déposition de multicouches du sensibilisateur a été présentée comme une approche pour augmenter la capacité d'absorption de la lumière sur une surface semiconductrice lisse mais sans succès car seule la première couche sera en contact direct avec le semiconducteur.

Un dernier avantage des colloïdes est la transparence de leur solution et de leurs films. Cette propriété, comme nous le verrons aux chapitres suivants, facilite grandement les études spectroscopiques. Aussi, à cause de cette transparence, les nanoparticules ne jouent pas le rôle d'un filtre pour le sensibilisateur lors de l'excitation lumineuse. Nous discuterons ultérieurement plus en détail tous ces aspects.

1.2.5 Applications

Les applications des semiconducteurs nanocristallins sont nombreuses et diversifiées. Les domaines d'application incluent entre autres les batteries, les capteurs, la photocatalyse, les produits électrochromiques et photoélectrochromiques, les matériaux luminescents et photoluminescents en plus, bien sûr, des CPE pour la conversion énergétique. Ainsi, dans le cadre de

sa thèse de doctorat dans notre laboratoire, Bedja a montré que le stockage d'électrons dans les colloïdes de WO_3 en suspension et déposés en films minces provoque un changement de coloration en bleu avec une absorption dans la région rouge-infra-rouge.^{49,50,88} Différents autres laboratoires ont étudié ces effets de photochromisme et photoélectrochromisme.⁸⁹⁻⁹¹ Par ailleurs, dans une série d'articles qui ne font pas partie de cette thèse, nous avons utilisé des nanoparticules de TiO_2 , en solution ou déposées en films minces, pour initier la dégradation photocatalytique de pigments textiles, nuisibles à l'environnement.^{48,92,93} Il est aussi bon de noter que Cai *et al.*⁹⁴ ont rapporté la possibilité de photodétruire des cellules cancéreuses cultivées *in vitro* en présence de particules TiO_2 irradiées avec une lumière ultraviolette.

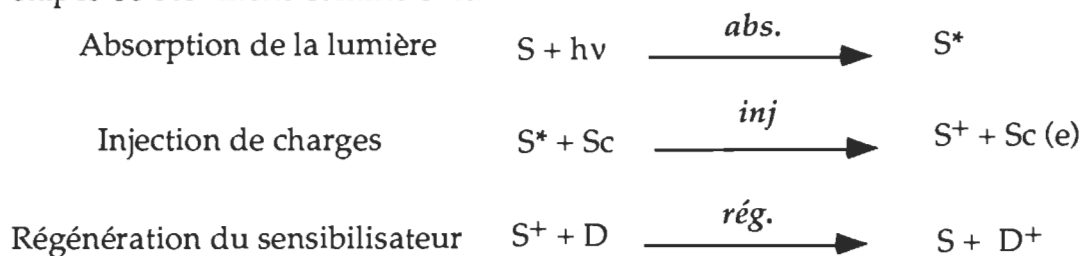
Toutefois, il reste que les applications les plus prometteuses sont l'utilisation des semiconducteurs nanocristallins pour les CPE (déjà discuté plus haut) et pour les batteries. En effet, dans certaines types de batteries (appelées "rocking chair"), la génération de la puissance électrique est associée à la migration des ions Li^+ d'une électrode, par ex. TiO_2 constituant l'anode, à une autre électrode, par ex. $\text{NiO}_2/\text{CoO}_2$ ou MnO_2 , soit la cathode. Or, la morphologie hautement poreuse des films nanocristallins facilite l'insertion réversible d'ions Li^+ et leur extraction dans et de l'anode utilisée (film nanocristallin de TiO_2) améliorant considérablement leur comportement.^{95,96} Ces batteries sont à présent commercialisées et utilisées sur certaines montres. Pour la même dimension, elles ont des capacités supérieures aux batteries standard rechargeables. Cette nette amélioration a été obtenue en changeant simplement le matériau formant l'anode de sa forme normale cristalline ou polycristalline à sa forme nanocristalline.⁹⁷

1.3 Cellules photoélectrochimiques pour la conversion énergétique

Dans les sections qui précèdent, nous avons abordé les CPE de façon générale. Dans les prochaines, nous nous attarderons de façon détaillée sur celles utilisées dans la conversion énergétique et plus particulièrement celles utilisant le principe de la photosensibilisation de semiconducteurs par des sensibilisateurs, objet de la présente thèse. Elles diffèrent des CPE à base de semiconducteurs classiques sans sensibilisateurs (silicium, etc..) dans la mesure où, comme nous le verrons ici-bas, la fonction d'absorption de la lumière et celle du transport des charges sont séparées.

1.3.1 Principe

La figure 1.2 présente, de façon grossière, le principe de fonctionnement d'une CPE basée sur la photosensibilisation. Elle s'explique comme suit: le sensibilisateur, S, absorbe un photon d'énergie $h\nu$ et, par la suite, injecte un électron de son état excité S^* dans la bande de conduction (BC) du semiconducteur de type n. Ce dernier assure le transport des charges vers la surface conductrice collectrice OTE (Optically Transparent Electrode). Un courant est ainsi créé et il est maintenu par la régénération rapide et continue du sensibilisateur grâce à la réduction du sensibilisateur oxydé (résultat de l'injection de charges) par un donneur d'électrons, D (un couple redox). Toutes ces étapes se résument comme suit:



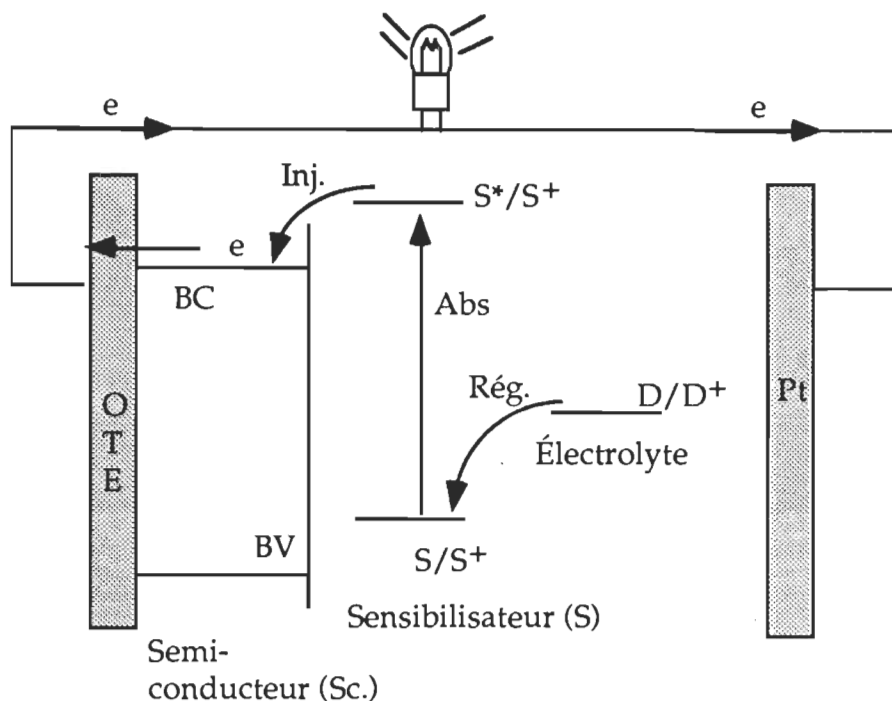


Figure 1.2: Schéma du principe de fonctionnement d'une CPE basée sur la photosensibilisation. Toutes les abréviations sont définies dans le texte.

Par conséquent, les processus fondamentaux impliqués dans la conversion énergétique sont: (1) l'absorption de la lumière, (2) l'injection et la séparation de charges créées par l'absorption de cette lumière incidente et (3) le transport et la collection des porteurs de charges dans le circuit extérieur pour produire l'électricité. Ces étapes sont essentielles dans l'opération de toute CPE basée sur la photosensibilisation indépendamment du fait que le film semiconducteur utilisé soit nanocristallin ou non. Pour bien illustrer et comprendre toutes ces étapes, considérons la figure 1.3A (adaptée de la référence Bedja *et al.*,³⁷) où nous représentons un film de SnO_2 nanocristallin sur lequel sont adsorbées des molécules de chlorophylle b (Chl b), les molécules sensibilisatrices. (Il est à noter que bien que sur cette figure nous considérons

un film SnO_2 nanocristallin, la description reste générale sauf quand mentionnée). Le film SnO_2 , qui est un semiconducteur stable à large bande interdite ($E_g = 3.8 \text{ eV}$), n'absorbe que dans l'UV. Toutefois, l'électrode $\text{SnO}_2/\text{Chl b}$ produit un photocourant à la suite d'une excitation lumineuse visible. L'électrode $\text{SnO}_2/\text{Chl b}$ répond donc à la lumière visible comme résultat de l'absorption de cette dernière par les molécules de Chl b.²⁹ Ce processus est la photosensibilisation de SnO_2 par les molécules de Chl b.

L'efficacité de génération du photocourant d'une CPE dépend donc de l'efficacité d'absorption de la lumière, du rendement quantique d'injection de charges dans le semiconducteur et de l'efficacité de collection de charges. Pour une bonne performance de la CPE, ces paramètres doivent être maximisés. Discutons les plus en détail.

1.3.2 Efficacité d'absorption de la lumière

La lumière incidente est absorbée par les molécules qui sont adsorbées sur la surface semiconductrice. Ces molécules jouent donc le rôle d'antennes, identique à celui de la chlorophylle dans les plantes vertes. Comme mentionné auparavant (section 1.2.4), l'originalité de l'utilisation de semiconducteurs nanocristallins réside dans l'augmentation considérable de l'efficacité d'absorption de la lumière incidente. En effet, sur une surface semiconductrice plane, le sensibilisateur capturera seulement une infime fraction de la lumière. Par contre, à cause de la morphologie des films nanocristallins (voir figure 1.3A), les molécules de Chl b s'insèrent à l'intérieur du film nanocristallin poreux SnO_2 augmentant la surface effective et par conséquent, la lumière traversant les films nanocristallins est absorbée par un

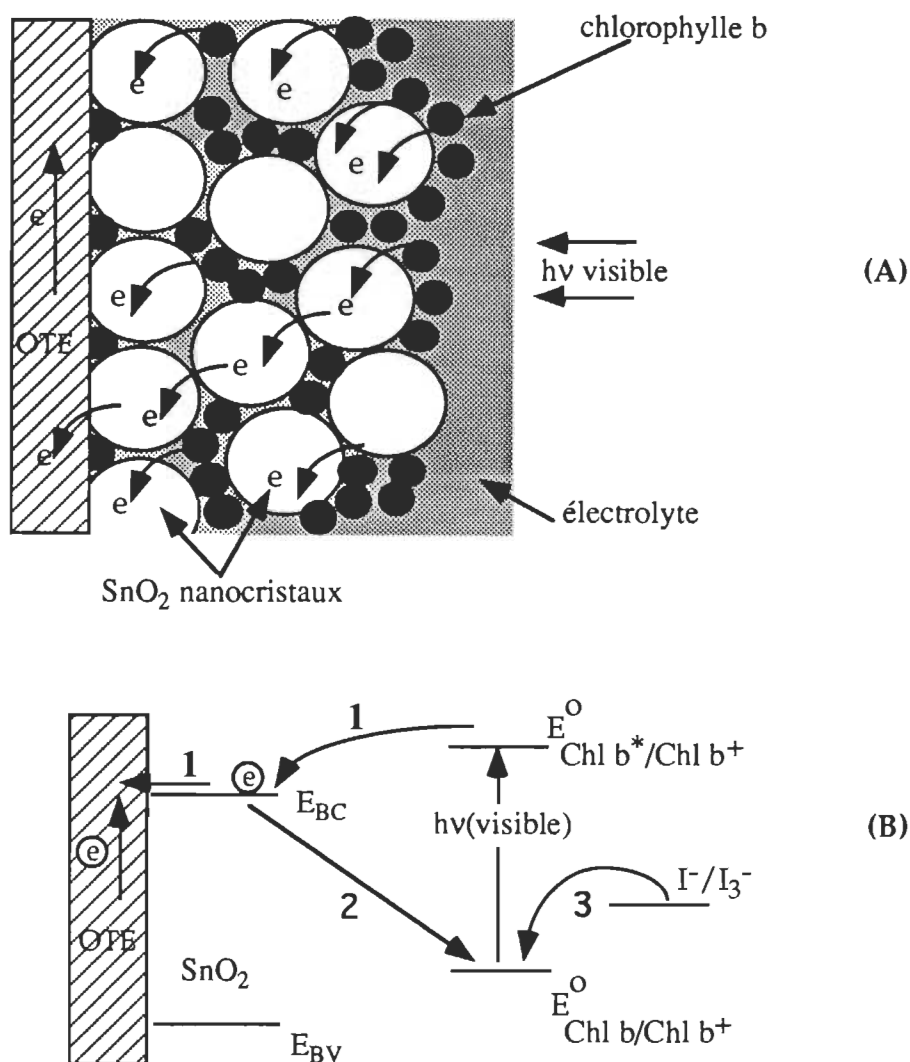


Figure 1.3: (A) Mécanisme de génération du photocourant dans une CPE par photosensibilisation des semiconducteurs nanocristallins SnO_2 par des chlorophylles. (B) Illustration des niveaux d'énergie de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) de SnO_2 , des potentiels redox (E^0), des états fondamental et excité de la Chl b et du couple redox I^-/I_3^- . Les chemins 1, 2 et 3 sont expliqués dans le texte. (Veuillez noter que les niveaux d'énergie dans cette figure ne sont pas à l'échelle).

nombre considérable de molécules sensibilisatrices. La structure poreuse des films semiconducteurs joue donc un rôle similaire à celui des membranes thylacoïdales qui sont empilées naturellement dans les plantes vertes de façon à augmenter la capture de la lumière.

1.3.3 Efficacités d'injection et de collection des charges

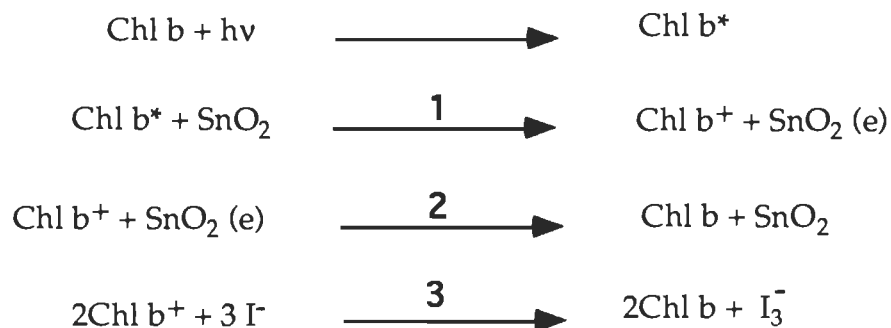
Dans le but d'obtenir des CPE efficaces, les rendements quantiques d'injection et de collection de charges doivent être élevés. Ils dépendent de la vitesse d'injection de charges, du processus de leur séparation ainsi que de leur transport dans le film semiconducteur. Ainsi, quand l'électrode est illuminée par une lumière visible, celle-ci est absorbée par le sensibilisateur. Il s'en suit une injection d'électrons de l'état excité du sensibilisateur à la bande de conduction du semiconducteur. Cette étape est considérée comme la première étape responsable de la génération du photocourant et a fait l'objet de plusieurs travaux.^{13,29,98} Elle est rapide et a lieu dans le domaine de la picoseconde-nanoseconde.^{29,36,99-110} Elle domine donc largement les autres réactions de désactivation de l'état excité qui peuvent avoir lieu.

Une autre différence majeure entre les CPE à base de semiconducteurs nanocristallins et celles conventionnelles apparaît dans le processus de séparation de charges à cause des tailles des particules. En effet, dans les cellules conventionnelles (basées sur les semiconducteurs polycristallins), la séparation de charges se fait à l'interface semiconducteur/électrolyte au niveau de la région d'espace de charges où est présent un champ électrique interne. Rappelons que ce dernier résulte de l'alignement des niveaux de Fermi qui amène à la courbure des bandes et ainsi à la formation d'une barrière de type

Schottky. Gerischer ¹¹¹ a adapté ce modèle aux CPE. Il a été, par après, amélioré pour tenir compte des propriétés spécifiques des surfaces des semiconducteurs (par ex. états de surface).¹¹²⁻¹¹⁶

Toutefois, dans le cas des CPE à base de semiconducteurs nanocristallins, la situation diffère. Il est reconnu qu'à cause de la structure nanocristalline des particules, l'électrolyte pénètre l'électrode poreuse (figure 1.3A) de la surface jusqu'au support conducteur et est alors en contact avec chaque grain ou particule du film (un autre avantage du film poreux). Cependant, les particules composant le film sont trop petites pour former chacune une région de déplétion locale avec l'électrolyte.^{12,42,117,118} Plusieurs travaux¹¹⁹⁻¹²¹ ont proposé que le processus de séparation de charges dans ces systèmes est principalement contrôlé par les cinétiques et dynamiques des processus de transfert d'électrons et de trous à l'électrolyte au niveau de l'interface semiconducteur/électrolyte et non à un champ électrique interne comme celui présent dans les CPE conventionnelles. Les électrons ainsi injectés dans la bande de conduction de SnO_2 peuvent alors être collectés à la surface de l'électrode conductrice OTE pour donner un courant anodique (chemin 1, figure 1.3B) ou se recombiner avec le cation de la chlorophylle (chemin 2, figure 1.3B). Le rôle de l'électrolyte (un couple redox comme I^-/I_3^-) est donc crucial dans la mesure où il doit rapidement transférer un électron à l'état oxydé du sensibilisateur pour régénérer très rapidement le sensibilisateur original (chemin 3, figure 1.3B). Ceci permet, jusqu'à une certaine limite, de prévenir la recombinaison de l'électron injecté dans la bande de conduction du semiconducteur $\text{SnO}_2(\text{e})$ avec la Chl b oxydée (chemin 2). Ce processus est appelé transfert inverse d'électrons (back electron transfer). Nous reviendrons

plus en détail sur ce processus et sur le rôle de l'électrolyte au chapitre 3. Toutes les étapes décrites ci-dessus se résument comme suit:



1.3.4 Sensibilisateurs utilisés

La majorité des travaux sur les CPE nanocristallines est faite avec des complexes de ruthénium.^{11,12,29,38,105,122-126}. Historiquement, les meilleurs résultats sont obtenus par le complexe $\text{Ru}(\text{L})_3$ ($\text{L} = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylate).^{11,13,127,128} Cependant, son faible coefficient d'absorption à des longueurs d'ondes supérieures à 550 nm pose un problème (rappelons que ces complexes ont des maximums d'absorption vers 450-475 nm). Ce critère est d'une importance capitale pour utiliser efficacement tout le spectre du rayonnement solaire. Aussi, d'un point de vue théorique, la grande efficacité obtenue n'est pas explicable. En effet, comparées à d'autres chromophores, les propriétés photophysiques du complexe $\text{Ru}(\text{II})$ sont relativement moyennes. À titre d'exemple, son coefficient d'extinction pour une lumière visible est moyen ($\sim 14000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).¹³ Un complexe idéal aurait d'excellentes propriétés photophysiques et une photoréponse couvrant le maximum du spectre solaire visible.

Plusieurs travaux se sont penchés sur le développement de nouveaux sensibilisateurs. L'approche la plus répandue actuellement est de préparer des

supramolécules de Ru qui s'inspirent du concept de la photosynthèse naturelle par l'ajout de molécules antennes.^{36,123,129-135} À titre d'exemple, Argazzi *et al.*³⁶ ont augmenté la sensibilité spectrale du complexe Ru(II) polypyridyle en lui ajoutant des ligaments 5,5'-(CO₂)H2-2,2'-bipyridine alors que Nazeeruddin *et al.*¹³⁶ rapportent la synthèse de complexes de phtalocyanines de ruthénium. Récemment, l'équipe de Grätzel a commencé à parler d'un nouveau sensibilisateur noir qui surpasserait les performances du complexe Ru(L)₃ sans pour autant donner plus de détails.¹³⁷ Toutefois, il reste que ces supramolécules-complexes sont assez difficiles à synthétiser et nécessitent des techniques avancées d'ingénierie moléculaire .

D'autres chercheurs ont choisi une autre approche, soit la substitution des complexes ruthénium par des molécules organiques. Pour cette raison, des molécules telles que les chlorophylles,^{37,41} les cyanines,¹³⁸ les anthocyanines,¹⁰⁹ les squaraines^{40,139,140} et les oxazines³⁹ ainsi que des dérivés de chlorophylle^{35,141} et de pérylène¹⁴² ont été utilisés. Dans le cadre d'un travail qui ne fait pas partie de la présente thèse, nous avons nous-même étudié les propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques de complexes de cyanines adsorbés sur des films nanocristallins SnO₂.⁴⁰ Malheureusement, toutes les CPE basées sur ces molécules organiques exhibent de très faibles efficacités de conversion et leur photostabilité laisse à désirer.

Dans notre laboratoire, nous avons aussi axé nos travaux sur d'autres classes de molécules organiques telles que les oxazines,^{39,143} les thiazines^{39,144-146} et les rhodamines.¹⁴⁷ Bien que ces molécules aient en général une très forte absorption dans le visible et que celle-ci couvre la majorité du spectre solaire, donc sont de bonnes candidates pour la conversion, l'efficacité de leur CPE est

très faible. Toutefois, l'originalité de ces travaux est qu'à notre surprise, ces molécules forment des agrégats sur la surface des semiconducteurs colloïdaux SnO_2 même à de très faibles concentrations. Cet effet, comme nous le verrons dans la section suivante, est d'une importance majeure dans plusieurs domaines.

1.4 Théorie de l'agrégation

Plusieurs travaux ont discuté les facteurs déterminant l'association ainsi que les mécanismes du déplacement spectral ¹⁴⁸⁻¹⁵¹ car le fort couplage électronique entre les molécules dans les agrégats produit de nouvelles bandes d'absorption qui amènent un déplacement vers le bleu (type H) ou vers le rouge (type J) de la bande d'absorption des monomères. Brièvement, la théorie de l'exciton¹⁵²⁻¹⁵⁸ offre une description satisfaisante des déplacements spectraux observés lors de l'agrégation. En particulier, il est possible de déduire l'orientation des molécules des agrégats à partir des déplacements spectraux. Ces derniers sont proportionnels à $(1 - 3 \cos^2\theta)$, où θ est l'angle entre le moment dipolaire de transition de la molécule dans les agrégats et l'axe passant à travers le centre des monomères. Par conséquent, les bandes (maximum d'absorption) se déplacent vers le bleu si $54.44^\circ < \theta < 90^\circ$ alors que le déplacement se fait vers le rouge si $0^\circ < \theta < 54.44^\circ$. Ce modèle prédit aussi que les états excités singulets N-dégénérés des N molécules dans un agrégat se divisent en des bandes de niveaux N fois. Pour $54.44^\circ < \theta < 90^\circ$, les transitions optiques sont permises entre l'état fondamental et le niveau du haut de la bande mais interdites entre l'état fondamental et le niveau du bas de la bande. Les molécules dans cette situation sont appelées "agrégats-H" et sont dans une configuration "face à face" des monomères. La situation inverse domine pour

$0^\circ < \theta < 54.44^\circ$. Ce cas de configuration "tête-à-queue" des monomères est désigné par "agrégats-J".

Les niveaux d'énergie qui montrent les propriétés spectrales des monomères et des agrégats sont illustrés à la figure 1.4. L'état excité singulet du dimère se divise en deux niveaux (S^+ et S^-), l'un inférieur et l'autre supérieur en énergie à celui correspondant à l'état excité singulet du monomère. Nous observons un déplacement vers le bleu de la bande principale d'absorption pour les agrégats-H parce que la transition au niveau plus élevé ($S_0 \rightarrow S^+$) est permise alors que pour les agrégats-J, la transition au niveau inférieur est autorisée ($S_0 \rightarrow S^-$), résultant en un déplacement vers le rouge du maximum d'absorption.

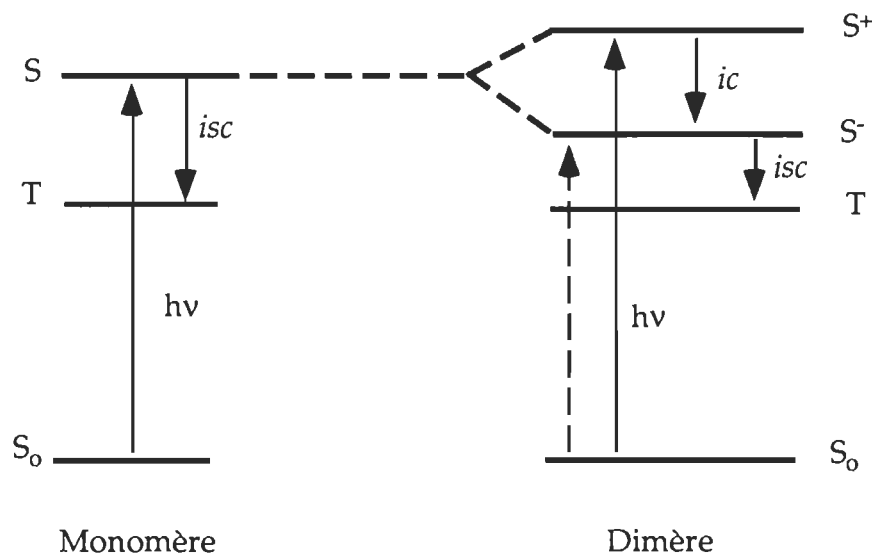


Figure 1.4: Illustration des niveaux d'énergie des monomères et des agrégats (S: état singulet, T: état triplet).

Les agrégats jouent un rôle important dans plusieurs applications comme la photographie et la photocopie.¹⁵⁹⁻¹⁶² Un des domaines les plus intéressants est la sensibilisation des semiconducteurs à large bande interdite

comme les nanocristaux de bromure d'argent, utilisés dans la photographie couleur, par des agrégats de type J. Ceci s'explique par l'extension de l'absorption vers le rouge par ces derniers. L'agrégation est généralement observée dans des solutions concentrées de colorants.¹⁶³⁻¹⁶⁸ Ce phénomène a été étudié dans des milieux hétérogènes, comme les micelles, les vésicules, les lipides, les films LB et les polymères.¹⁶⁹⁻¹⁷⁵ Comme nous l'avons mentionnée auparavant, l'originalité des travaux de notre laboratoire réside, entre autres, dans l'obtention d'agrégats même à de faibles concentrations. Cette agrégation sur la surface des colloïdes se produit à la suite de l'adsorption des molécules (ex. oxazines ou rhodamines), qui sont chargées positivement, sur la surface des colloïdes SnO_2 qui portent, en général, une charge négative très forte. Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène au chapitre 2.

1.5 Semiconducteurs couplés

Le transfert inverse d'électrons, dû à l'absence d'un champ électrique interne, reste un des problèmes majeurs des CPE à base de semiconducteurs nanocristallins. En effet, il y aura toujours compétition entre la régénération du sensibilisateur par l'électrolyte (chemin 3, figure 1.3B) et la recombinaison entre l'électron injecté dans la bande de conduction du semiconducteur et le radical du sensibilisateur même en présence de l'électrolyte (chemin 2, figure 1.3B). Ce transfert inverse d'électrons peut être réduit (et donc les performances seront améliorées) par l'application d'un potentiel externe.^{12,41,176,177} Toutefois, pour des applications commerciales, cette configuration est certainement peu attrayante.

Une approche simple et élégante pour supprimer ou réduire la recombinaison est le couplage de semiconducteurs, c.à.d., la combinaison de deux ou plusieurs semiconducteurs ayant des niveaux d'énergie appropriés.^{25,30,178-183} Le principe dans de tels systèmes, par exemple CdS et ZnO/CdS, est illustré à la figure 1.5.

L'absorption de la lumière visible, et par la suite, la création des paires électron-trou (e-h) se fait dans les deux cas dans CdS car ZnO n'absorbe pas dans le visible. Dans le cas du CdS seul (figure 1.5A), la probabilité de recombinaison entre l'électron de la bande de conduction et le trou de la bande de valence est grande. Toutefois, dans le cas du ZnO/CdS (figure 1.5B), les niveaux d'énergie sont tels que l'électron photogénéré (ou injecté d'un sensibilisateur adsorbé sur CdS) dans le CdS se retrouvera rapidement dans la bande de conduction du ZnO, augmentant ainsi la distance électron-trou et par conséquent réduisant la recombinaison. Cet effet cascade des électrons générés est similaire à celui se produisant dans la photosynthèse naturelle avec sa chaîne de transfert d'électrons. Le processus de transfert d'électrons entre les deux semiconducteurs est considéré être très rapide. En effet, il a été démontré par la photolyse par éclairs lasers dans le domaine de la picoseconde que l'injection de charges dans les systèmes CdS-ZnO et CdS-TiO₂ se déroule pendant la durée du pulse laser, soit 18 ps.^{178,179} Récemment, Evans *et al.*,¹⁸⁴ en travaillant dans le domaine de la femtoseconde, rapportèrent pour la première fois une valeur exacte de la constante de temps de transfert de charges dans le système CdS-TiO₂, soit 2 ps.

Le concept du couplage a été utilisé avec succès dans la réduction ou la dégradation photocatalytique de certaines molécules.¹⁸⁵⁻¹⁹⁴ À titre d'exemple,

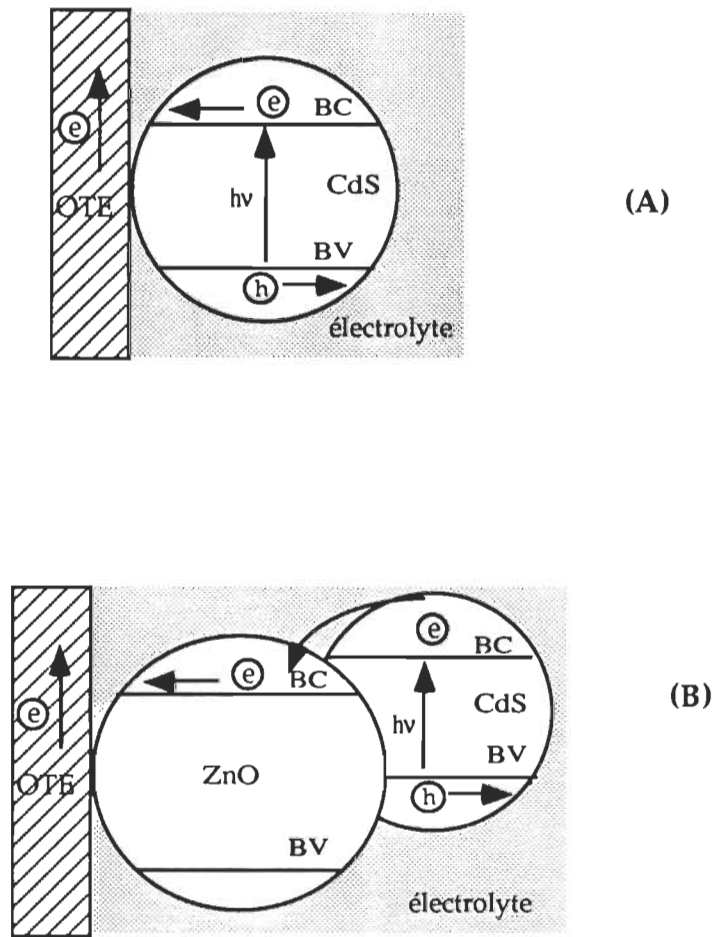


Figure 1.5: Diagrammes illustrant les mécanismes de séparation des charges dans (A) un système CdS et (B) un système couplé ZnO/CdS

Vinodgopal *et al.* ont obtenu une augmentation de 10 fois pour la dégradation photocatalytique d'un pigment textile en utilisant des électrodes couplées $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.^{187,188}

Par ailleurs, plusieurs études de notre laboratoire et d'ailleurs ont rapporté une amélioration de la génération du photocourant dans des systèmes couplés sans sensibilisateurs, à base de TiO_2/CdS ^{183,195,196}, ZnO-CdS ¹⁷⁸ et $\text{TiO}_2\text{-CdSe}$.^{28,45} Nous avons nous-même montré dans le cadre de deux publications ne faisant pas partie de la présente thèse,^{197,198} que le couplage de CdSe avec SnO_2 améliore la séparation de charges dans CdSe. Cet effet de couplage s'est traduit par une nette augmentation (presque le double) de l'efficacité de génération du photocourant du système couplé comparé à CdSe seul. Le rôle bénéfique du couplage fût aussi évident par une meilleure stabilité du photocourant. Malgré ces résultats encourageants, l'utilisation du couplage pour des CPE basées sur la photosensibilisation des semiconducteurs nanocristallins n'avait pas encore été considérée avant le début de nos travaux. À notre connaissance, un seul travail préliminaire et exploratoire a été publié par notre laboratoire sur la chlorophylle a déposée sur un film couplé ZnO/CdS .¹⁹⁹ Dans le cadre de cette thèse (chapitre 4), nous montrerons comment ce concept a été utilisé avec succès pour des CPE formées d'un complexe de Ru adsorbé sur des systèmes couplés $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.²⁰⁰

1.6 Objectifs de recherche

Dans les sections précédentes, nous avons soulevé certaines problématiques de recherche sur lesquelles nous voulions nous pencher lors de

ce travail de recherche. Toutefois, dans ce qui suit, nous allons les définir de façon précise et claire.

À la section 1.3.4, nous avons parlé de substituants au complexe de Ru, un complexe qui donne d'excellentes efficacités mais qui reste difficile à synthétiser. Lorsque nous avons commencé ce travail, nous avons nous-même considéré cette approche en testant différentes molécules, soit un complexe de squaraine⁴⁰, le nile bleu¹⁴³ et la rhodamine 6G (Rh).¹⁴⁷ Même si nous avons fait une étude détaillée des propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques d'un complexe de squaraine adsorbé sur un film de semiconducteur nanocristallin SnO_2 , nous avons opté de ne pas insérer ce travail dans la présente thèse car les résultats sont certes nouveaux, mais l'efficacité des CPE basées sur cette molécule est faible.⁴⁰ Par contre, nous présentons au chapitre 2 les résultats obtenus avec la Rh adsorbée sur les colloïdes SnO_2 . L'originalité de ce travail réside dans l'agrégation qui se produit sur la surface des colloïdes même à de faibles concentrations de la Rh. Dès que nous avons observé ce phénomène, nous avons alors initié une étude détaillée de l'interaction des molécules Rh avec les colloïdes SnO_2 . Notre but était d'examiner cette interaction et d'élucider ses effets sur les mécanismes d'injection de charges des molécules de Rh aux semiconducteurs SnO_2 . Il est à noter que les études d'absorption et d'émission sont utiles pour examiner cette interaction car cette dernière résulterait en la modification des énergies des niveaux électroniques. De plus, le fait que la formation des agrégats se produit à de faibles concentrations nous a permis d'utiliser les techniques spectroscopiques d'absorption stationnaire et transitoire telles que la photolyse par éclairs lasers.

Notre travail a donc consisté, en premier lieu, en une étude spectroscopique détaillée des états excités de Rh (monomères et agrégats) pour les caractériser. Nous avons par après étudié le phénomène d'injection de charges de ces états au semiconducteur SnO_2 pour comprendre le processus de photosensibilisation. Cette approche nous a permis de savoir quelle forme (monomères ou agrégats) de la Rh participe au processus d'injection de charges. Nous avons complété ce travail par l'étude des propriétés photoélectrochimiques des CPE basées sur la Rh adsorbée sur un film nanocristallin SnO_2 tout en discutant la raison des faibles efficacités obtenues. Ce travail constitue donc le premier volet de cette thèse. Nous voulons noter que nous avons aussi mené le même type d'expériences avec une autre molécule, le nile bleue.¹⁴³ Toutefois, la similarité des résultats obtenus avec les deux molécules nous a incité à ne présenter que ceux obtenus avec la rhodamine.¹⁴⁷

Le deuxième volet de cette thèse se penche sur l'étude du processus de transfert inverse des charges, un des problèmes majeures des CPE étudiées. Nous avons déjà expliqué que l'électrolyte joue un rôle très important dans la prévention du transfert inverse d'électrons dans la mesure où il doit transférer rapidement un électron à l'état oxydé du sensibilisateur pour le régénérer (figure 1.3B). Cette régénération du sensibilisateur à son état fondamental est cruciale pour l'obtention d'un bon rendement quantique de collection de charges. Pour une bonne stabilité de la CPE et une réponse efficace, le sensibilisateur oxydé (S^+) doit être rapidement régénéré à son état fondamental. Puisque le maximum du photovoltage obtenu est relié à la position du potentiel redox du médiateur (électrolyte), il est donc préférable de choisir un

couple redox comme électrolyte qui a un potentiel le plus près possible de $E^*(S^+/S)$. Quant à l'étape de l'injection de charges (entre l'électrolyte et le sensibilisateur oxydé), le choix de l'électrolyte doit être tel qu'il y ait assez de force de dérive (≥ 250 mV) pour que la réduction du sensibilisateur ait une vitesse optimale. Troisièmement, pour une performance stable de la CPE, le couple redox doit être complètement réversible, n'avoir aucune absorption dans le visible et être très stable dans ses formes oxydée et réduite.

Dans la littérature, le couple I^-/I_3^- est le plus utilisé et toujours à de fortes concentrations (> 0.1 M) pour ainsi compétitionner avec le transfert inverse d'électrons. Comme le couple redox est aussi capable d'interagir avec le sensibilisateur excité (S^*), un autre chemin de désactivation pour S^* peut ainsi être créé. La question que nous nous sommes alors posée est jusqu'à quelle limite le couple redox électrolyte participe à la désactivation ou quenching de l'état excité du sensibilisateur et quel est l'effet de cette interaction sur le fonctionnement de la CPE? D'autre part, nous avons trouvé dans la littérature que le Ru(II), dans son état excité et avec son potentiel de réduction à 0.83 V(vs NHE), peut effectuer l'oxydation d'amines^{201,202} et d'ions Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Eu^{2+} .²⁰³⁻²⁰⁵ Par conséquent, il était aussi intéressant de voir si le quenching des états excités de Ru(II) (avec les ions I^-) produisait des produits finaux, résultat d'un transfert d'électrons entre I^- et $Ru(II)^*$. Pour étudier l'interaction du couple redox I^-/I_3^- avec $Ru(II)^*$ (le complexe Ru(II) excité) et Ru(III) (le complexe Ru(II) oxydé), nous avons opté pour les films nanocristallins SiO_2 et SnO_2 comme matériaux-soutiens et le LiI dans l'acétonitrile comme électrolyte. Ce choix s'explique par deux raisons. D'une part, comme SiO_2 est un isolant et sa bande de conduction est plus élevée que le niveau de $Ru(II)^*$, il nous a

permis d'étudier de façon sélective l'interaction entre Ru(II)^* et I^- ; d'autre part, comme le semiconducteur SnO_2 participe au transfert d'électrons en présence de Ru(II)^* , il nous a également permis de sonder l'interaction entre Ru(III) et I^- . Les résultats obtenus constituent la première partie du deuxième volet de la présente thèse et feront donc l'objet du chapitre 3.²⁰⁶

La deuxième partie (chapitre 4) du deuxième volet de la présente thèse s'attaque à l'utilisation du principe du couplage de deux semiconducteurs pour supprimer ou diminuer le processus de transfert inverse des charges. Dans le cadre d'un premier travail,²⁰⁷⁻²⁰⁹ nous avons étudié l'effet bénéfique du couplage de CdS avec SnO_2 sur les performances des CPE. Pour cette étude, nous avons construit des CPE, $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Ru(II)}$ par déposition successive de SnO_2 et de CdS suivie de l'adsorption du sensibilisateur Ru(II) . Une fois préparées, nous avons mené une série d'expériences photoélectrochimiques et spectroscopiques (stationnaire et transitoire) sur ces CPE pour évaluer l'effet du couplage sur le processus du transfert inverse d'électrons et donc sur leur performance. Les résultats obtenus ont indiqué qu'une meilleure réponse, en termes d'une meilleure efficacité de génération du photocourant et d'un taux de recombinaison moindre, est obtenue avec la CPE couplée $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Ru(II)}$ comparée à celle normale $\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$. À notre connaissance, ces travaux furent les premiers à étudier de façon détaillée le rôle du couplage dans les CPE basées sur la photosensibilisation. Toutefois, pour poursuivre et approfondir cette étude, nous avons été obligé de substituer CdS par TiO_2 . Les raisons de cette substitution sont nombreuses et justifiées. En effet, bien que dans ces travaux nous étions capable de montrer l'effet bénéfique du couplage, nous sommes rendu compte que nous étions limité par plusieurs contraintes.

Premièrement, il nous a été impossible d'obtenir de bons films nanocristallins CdS déposés directement sur une plaque conductrice, OTE. La réalisation de tels films était d'une importance majeure dans notre étude car nous voulions aussi préparer des électrodes couplées dans le sens inverse, c.à.d., CdS/SnO₂/Ru(II). Dans ce dernier cas, les niveaux d'énergie auraient été défavorables à un transfert d'électrons, nous permettant ainsi de prouver qu'un positionnement adéquat des niveaux d'énergie des semiconducteurs individuels est nécessaire dans un système couplé pour un transfert (cascade) efficace d'électrons. La deuxième conséquence de l'impossibilité de déposer CdS sans un support comme le SnO₂ est que nous étions incapable de faire varier l'épaisseur du film CdS sur celui de SnO₂, alors que nous étions intéressé à savoir s'il y a corrélation entre l'épaisseur du deuxième semiconducteur et la suppression du transfert inverse d'électrons. La deuxième limitation était due au fait que la bande de conduction de CdS ($E_{CB} \approx -0.8 \text{ V vs NHE}$) et le potentiel d'oxydation, E^0 , du sensibilisateur dans son état excité (Ru(II)*) $\sim -0.75 \text{ V vs NHE}$, sont très proches et donc la force de dérive pour le transfert des électrons photoinduits est presque nulle ou inexistante. Une troisième contrainte est que Ru(II) et CdS absorbent dans la même région du spectre et il était donc difficile de différencier leur contribution respective au photocourant. Pour toutes ces raisons donc, nous avons substitué CdS par TiO₂. Ce dernier présente des propriétés idéales pour notre étude: (1) sa bande de conduction, E_{CB} (-0.5 V vs NHE) est certainement inférieure au E^0 du Ru(II)* mais est définitivement supérieure à la bande de conduction de SnO₂ (0 V vs NHE); (2) il est possible de préparer un film nanocristallin TiO₂ sur OTE directement et (3) il n'absorbe pas dans le visible. Nous présentons donc les résultats de cette étude au chapitre 4.

Nous voulons clore ce chapitre en soulevant des questions qu'un lecteur averti peut se poser sur certains choix expérimentaux. La première question concernerait le choix du semiconducteur SnO_2 comme élément de base dans tous nos travaux. La première raison est qu'il forme avec TiO_2 les deux semiconducteurs nanocristallins les plus étudiés et caractérisés dans la littérature. La deuxième raison est que les colloïdes SnO_2 sont disponibles commercialement (Alpha Chemicals). Mais il reste que la raison la plus importante est que notre laboratoire a développé une expertise indéniable avec ce semiconducteur et nos travaux sont des références pour son utilisation. À titre d'exemple, Bedja *et al.* a développé une technique facile et efficace pour préparer des films nanocristallins SnO_2 .²⁹

La deuxième question qui peut être posée est la raison de l'utilisation de l'isolant SiO_2 dans la majorité de nos études (le lecteur le notera plus tard). Elle est due au fait que les propriétés intrinsèques du matériau sur lequel est adsorbé le sensibilisateur détermine le comportement de ce dernier.^{25,210-212} Contrairement au SnO_2 , étant un isolant, donc une bande de conduction très élevée, SiO_2 ne participe pas au transfert de charges avec le sensibilisateur. Cette propriété de SiO_2 nous permet, entre autres, de faire une bonne distinction entre les processus de transfert de charges (photosensibilisation) et les autres processus de désactivation de l'état excité du sensibilisateur utilisé.

La dernière question, et non la moindre, est pourquoi n'avoir pas mené les travaux des chapitres 3 et 4 avec la rhodamine (Rh) et être retourné au complexe de ruthénium? Les raisons sont nombreuses et nous nous limiterons à n'en citer que quelques unes: (1) l'agrégation observée avec Rh sur la surface des colloïdes SnO_2 , est, certes, très intéressante mais pas pour des

études orientées vers l'amélioration des performances des CPE; (2) l'adsorption du Rh sur les films nanocristallins n'était pas excellente et nous avons noté une désorption en présence de l'électrolyte; (3) la Rh était instable sous illumination et il nous a été impossible de faire toutes les mesures requises.

Nous présentons donc dans les trois prochains chapitres, les 3 articles que nous avons choisis d'insérer dans la présente thèse. Nous considérons qu'ils résument assez bien les résultats obtenus lors de nos travaux. Comme cette thèse est rédigée sous forme d'articles, ces derniers sont présentés tels que soumis dans leur version finale pour publication dans la revue scientifique *Journal of Physical Chemistry*. Nous ferons dans le dernier chapitre, soit celui de la conclusion, une synthèse et un résumé de ces résultats en incluant nos recommandations pour des projets de recherche futurs.

1.7 Références

- (1) Becquerel, E. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1839**, 9, 145.
- (2) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, 17, 132.
- (3) Brattain, W. H.; Garrett, C. G. B. *Bell. Syst. Tech. J.* **1955**, 34, 129.
- (4) Fujishima, A.; Honda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1148.
- (5) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238,
- (6) Yamase, T.; Gerischer, H.; Lubke, M.; Pettinger, B. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1041-6.
- (7) Hauffe, K.; Pusch, H.; Range, J. Z. *Phys. Chem.* **1969**, 64, 122.
- (8) Hauffe, K. *Photogr. Sci. Eng.* **1976**, 20, 214.
- (9) Yamase, T.; Gerischer, H.; Luebke, M.; Pettinger, B. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, 83, 658-63.
- (10) Hada, H.; Yonezawa, Y.; Inaba, H. *Ber. Bunseges. Phys. Chem.* **1981**, 85, 425-429.
- (11) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature (London)* **1991**, 353, 737-40.
- (12) O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8720-6.
- (13) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry, B., R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382-90.

- (14) Murakoshi, K.; Kano, G.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Miyazaki, H.; Matsumoto, M.; Murasawa, S. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 396, 27-34.
- (15) Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; A., A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Faraday Discuss.* **1983**, 70, 285.
- (16) Knoedler, R.; Sopka, J.; Harbach, F.; Gruenling, H. W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1993**, 30, 277-81.
- (17) Smestad, G.; Bignozzi, C.; Argazzi, R. A. *Solar Energy Mater.* **1994**, 32, 259-272.
- (18) Hagfeldt, A.; Didriksson, B.; Palmqvist, T.; Lindström, H.; S., S.; Rensmo, H.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, 31, 481-488.
- (19) Smestad, G. *Solar Energy Mater.* **1994**, 32, 273-288.
- (20) Tributsch, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, 16, 261.
- (21) Tributsch, H.; Calvin, M. *Photochem. Photobiol.* **1971**, 14, 95.
- (22) Grünwald, R.; Tributsch, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2564-2575.
- (23) Kohle, O.; Grätzel, M.; Meyer, A. F.; Meyer, T. B. *Adv. Mater.* **1997**, 11, 904-906.
- (24) Lampert, C. M. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **1994**, 32, 307-321.
- (25) Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 267-300.
- (26) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49-68.

- (27) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1630-4.
- (28) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10769-73.
- (29) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133-4140.
- (30) Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3183-3188.
- (31) Redmond, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 686-691.
- (32) Rensmo, H.; Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Wang, L. N.; Muhammed, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2598-2601.
- (33) Mastai, Y.; Hodes, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2685-2690.
- (34) Shklover, V.; Nazeeruddin, M.-K.; Zakeeruddin, S. M.; Barbé, C.; Kay, A.; Haibach, T.; Steurer, W.; Hermann, R.; Nissen, H. U.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 430-439.
- (35) Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272-7.
- (36) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5741-5749.
- (37) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Carpentier, R.; Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5444-5456.
- (38) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7415-7417.
- (39) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 835-839.

- (40) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V.; Das, S.; George Thomas, K.; George, M. V. *Langmuir* **1995**, *11*, 1777-1783.
- (41) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 4637-4643.
- (42) Hagfeldt, A.; Bjorksten, U.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *27*, 293-304.
- (43) Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, *32*, 245-257.
- (44) Hagfeldt, A.; Lindstrom, H.; Sodergren, S.; Lindquist, S. E. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 39-46.
- (45) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem* **1993**, *347*, 451-6.
- (46) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 201-207.
- (47) Vinodgopal, K.; Hotchandani; Kamat, P. V. In *Environmental Aspects of Electrochemistry and Photoelectrochemistry*; The Electrochemical Society: Honolulu, 1993; pp 93-118.
- (48) Nasr, C.; Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Chattopadhyaya, A.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, *101*, 8436-8442.
- (49) Hotchandani, S.; Bedja, I.; Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *Langmuir* **1994**, *10*, 17-22.
- (50) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11064-70.

- (51) Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5196-201.
- (52) Nishimoto, S.; Ohtani, B.; Kajiwarra, H.; Kagiya, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1985**, *81*, 61-8.
- (53) Rabani, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7707-7713.
- (54) Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2278-84.
- (55) Folmer, J. C. W.; Turner, J. A.; Parkinson, B. A. *J. Solid State Chem* **1987**, *68*, 28-37.
- (56) Fojtik, A.; Jirkovsky, J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 226-8.
- (57) Peterson, M. W.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4160-5.
- (58) Uchida, H.; Curtis, C. J.; Kamat, P. V.; Jones, K. M.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1156-60.
- (59) Liu, X.; Iu, K. K.; Thomas, J. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1993**, *89*, 1861-5.
- (60) Kuczynski, J. P.; Milosavljevic, B. H.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 980-984.
- (61) Kalyanasundaram, K.; Borgarello, E.; Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 362-6.
- (62) Becker, R. S.; Zhou, G. D.; Elton, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5866-70.

- (63) Bahnemann, D.; Henglein, A.; Spanhel, L. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1984**, *78*, 151.
- (64) Kamat, P. V.; Patrick, B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6829-34.
- (65) Nenadovic, M. T.; Rajh, T.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5827-30.
- (66) Fojtik, A.; Henglein, A.; Katsikas, L.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 535-7.
- (67) Peterson, M. W.; Nenadovic, M. T.; Rajh, T.; Herak, R.; Micic, O. I.; Goral, J. P.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1400-2.
- (68) Yoffe, A. D. *Adv. In. Phys.* **1993**, *42*, 173.
- (69) Berry, C. R. *Phys. Rev.* **1967**, *161*, 848.
- (70) Papavassiliou, G. C. *Prog. Solid State Chem.* **1979**, *12*, 185.
- (71) Hayashi, Y.; Nakamori, N.; Nakamori, H.; Yodogawa, Y.; Yamamoto, K. *Surface Sci.* **1979**, *86*, 665.
- (72) Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566-71.
- (73) Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403-9.
- (74) Henglein, A. *Ber. Bunsengens. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 556.
- (75) Fojtik, A.; Weller, H.; Koch, U.; Henglein, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 969-77.

- (76) Weller, H.; Koch, U.; Gutierrez, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1984.
- (77) O'Regan, B.; Grätzel, M.; Fitzmaurice, D. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 89-93.
- (78) O'Regan, B.; Grätzel, M.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10525-10528.
- (79) Rothenberger, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5983.
- (80) Redmond, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1426-1430.
- (81) Redmond, G.; O'Keeffe, A.; Burgess, C.; MacHale, C.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11081-11086.
- (82) Redmond, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6951-6954.
- (83) Fitzmaurice, D. *J. Solar Energy Mater. Solar Cells* **1994**, *32*, 289.
- (84) Flood, R. U.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8954.
- (85) Enright, B.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1027.
- (86) Nedeljkovic, J. M.; Nenadovic, M. T.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 12.
- (87) Grätzel, M. *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 93-111.

- (88) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Carpentier, R.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *Thin Solid Films* **1994**, *247*, 195-200.
- (89) Redmond, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11081.
- (90) Hagfeldt, A.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L82-L87.
- (91) Bonhôte, P.; Moser, J.-E.; Vlachopoulos, N.; Walder, L.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1163.
- (92) Nasr, C.; Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Rad. Phys. Chem.* **1997**, *49*, 159-166.
- (93) Nasr, C.; Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Chattopadhyaya, A.; Kamat, P. V. *Res. Chem. Intermed.* **1997**, *23*, 219-231.
- (94) Cai, R.; Kubota, Y.; Shuin, T.; Sakai, H.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Cancer. Res.* **1992**, *52*, 2346.
- (95) Huang, S.-Y.; Kavan, L.; Exnar, I.; Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L142.
- (96) Huang, S.-Y.; Kavan, L.; Grätzel, M.; Exnar, I. *Active and Passive Elec. Comp.* **1995**, *19*, 23.
- (97) Grätzel, M. *Chimia* **1996**, *50*, 583-586.
- (98) Heimer, T. A.; Bignozzi, C. A.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11987-11994.

- (99) Willig, F.; Eichberger, R.; Sundaresan, N. S.; Parkinson, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2702-7.
- (100) Willig, F.; Keitzmann, R.; Schwarzburg, K. In *Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Z. W. Tian and Y. Cao, Eds.; International Academic Publishers: Beijing, China, 1993; pp 129-139.
- (101) Arbour, C.; Sharma, D. K.; Langford, C. H. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 331-5.
- (102) Eichberger, R.; Willig, F. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *141*, 159-73.
- (103) Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056-20062.
- (104) Burfeindt, B.; Hannappel, T.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16463-16465.
- (105) Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12902-12906.
- (106) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3822-3831.
- (107) Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577-9578.
- (108) Vinodgopal, K.; Hua, X.; Dahlgren, R. L.; Lappin, A. G.; Patterson, L. K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10883-10889.
- (109) Cherepy, N.; Smestad, G. P.; Grätzel, M.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9342-9351.

- (110) Martini, I.; Hartland, G.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4826-4832.
- (111) Gerischer, H. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 1174.
- (112) Peter, L. M. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 753-769.
- (113) Lewis, N. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 543.
- (114) Gerischer, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1356.
- (115) Gerischer, H.; Heller, A. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 113-8.
- (116) Smith, B. B.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2459-2475.
- (117) Albery, W. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2896-2900.
- (118) Albery, W. J.; Bartlett, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 315-25.
- (119) Curran, J. S.; Lamouche, D. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5405-11.
- (120) Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3136-40.
- (121) Golan, Y.; Margulis, L.; Rubinstein, I.; Hodes, G. *Langmuir* **1992**, *8*, 749-752.
- (122) Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Moser, J.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1788-803.
- (123) Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7099-103.

- (124) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *401*, 237-241.
- (125) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1651-1653.
- (126) Grätzel, M. In *Semiconductor Nanoclusters - Physical, Chemical and Catalytic Aspects*; P. V. Kamat and D. Meisel, Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 1997; pp 353-375.
- (127) Péchy, P.; Rotzinger, F. P.; Nazeeruddin, M. K.; Kohle, O.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 65.
- (128) Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Bonhöte, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3099.
- (129) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11815-11816.
- (130) Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Indelli, T.; Scandola, F. *Solar Energy Mater.* **1994**, *32*, 229-244.
- (131) Ruile, S.; Kohle, O.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *261*, 129-140.
- (132) Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Schoonover, J. R.; Meyer, G. J.; Scandola, F. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 187.
- (133) Kohle, O.; Ruile, S.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4779.

- (134) Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Rotzinger, F. P.; Humphry-Baker, R.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; Shklover, V.; Haibach, T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5937-5946.
- (135) Gerfin, T.; Grätzel, M.; Walder, L. In *Progress in Inorganic Chemistry*; K. D. Karlin, Ed.; John Wiley and Sons Inc.: New York, 1997; Vol. 44; pp 345-392.
- (136) Nazeeruddin, M. K.; Humphry, B., R.; Mueller, E.; Grätzel, M.; Burrer, B. A. *Chem. Comm.* **1998**, 719-720.
- (137) Grätzel, M. *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1997**, 632-637.
- (138) Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kumarsinghe, A. R.; Wijayantha, K. G. U.; Sirimanne, P. M. *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1689-1693.
- (139) Hotchandani, S.; Das, S.; Thomas, K. G.; George, M. V.; Kamat, P. V. *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 927-938.
- (140) Liu, D.; Kamat, P. V.; George Thomas, K.; Thomas, K. J.; Das, S.; George, M. V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6404-6411.
- (141) Kay, A.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 952-959.
- (142) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490-4493.
- (143) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. **1998**, résultats inédits.
- (144) Liu, D.; Kamat, P. V. *Langmuir* **1996**, *12*, 2190-2195.
- (145) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 965-970.

- (146) Liu, D.; Fessenden, R. W.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583-2590.
- (147) Nasr, C.; Liu, D.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11054-11061.
- (148) Rabinowitch, E.; Epstein, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 69-78.
- (149) Jelley, E. E. *Nature (London)* **1936**, *138*, 1009.
- (150) Kasha, M. *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55.
- (151) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- (152) Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodriguez, H.; Chin, C.; Bird, G. R. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2396.
- (153) McRae, E. G.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721-722.
- (154) Simpson, W. T.; Peterson, D. L. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 588.
- (155) Fulton, R.; Gouterman, J. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1059.
- (156) Fulton, R.; Gouterman, J. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2280.
- (157) McRae, E. G.; Kasha, M. In *Physical Processes in Radiation Biology*; L. Augenstein, R. Mason and B. Rosenberg, Eds.; Academic Press: New York, 1964; pp 23-42.
- (158) Forster, T. In *Modern Quantum Chemistry*; O. Sinanoglu, Ed.; Academic: New York, 1965; pp 93-137.

- (159) West, W.; Gilman Jr., P. B. In *The Theory of the Photography Process*; 4th ed.; T. H. James, Ed.; MacMillan: New York, 1977.
- (160) Kemnitz, K.; Yoshihara, K.; Ohzeki, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3099-3104.
- (161) Spitler, M. T. *J. Imaging Sci.* **1991**, *35*, 351-355.
- (162) Law, K. Y. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-86.
- (163) Mataga, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, *30*, 375-379.
- (164) Selwyn, J. E.; Steinfeld, J. I. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 762-774.
- (165) Arbeloa, F. L.; Gonzalez, I. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 989-994.
- (166) Arbeloa, F. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 1903-1912.
- (167) Arbeloa, F. L.; Arbeloa, T. L.; Lage, E. G.; Arbeloa, I. L.; De Schryver, F. C. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1991**, *56*, 313.
- (168) Das, S.; Thanulingam, T. L.; Thomas, K. G.; Kamat, P. V.; George, M. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13620-4.
- (169) Allingham, M. M.; Cullen, J. M.; Giles, C. H.; Jain, S. K.; Woods, J. S. *J. Appl. Chem.* **1958**, *8*, 108-116.
- (170) Bradley, D. F.; Wolf, M. K. *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.* **1959**, *45*, 944-952.
- (171) Bergmann, K.; O'Konski, C. T. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2169-2177.

- (172) Kelkar, V. K.; Valalulikar, B. S.; Kunjappu, J. T.; Manohar, C. *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 717-721.
- (173) Mialocq, J. C.; Hebert, P.; Armand, X.; Bonneau, R.; Morand, J. P. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1991**, *56*, 323-38.
- (174) Wang, Y. M.; Kamat, P. V.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8793-7.
- (175) Deumie, M. D.; Lorente, P.; Morizon, D. *Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *89*, 239-245.
- (176) Ryan, M. A.; Fitzgerald, E. C.; Spitler, M. T. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6150-6.
- (177) Kamat, P. V.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4900-4908.
- (178) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6834-6839.
- (179) Gopidas, K. R.; Bohorquez, M.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6435-40.
- (180) Spanhel, L.; Henglein, A.; Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1359-63.
- (181) Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632-5.
- (182) Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1361-5.
- (183) Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 241-6.
- (184) Evans, J. E.; Springer, K. W.; Zhang, J. Z. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6222-6225.

- (185) Serpone, N.; Borgarello, E.; Grätzel, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1984**, 342-343.
- (186) Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *85*, 247-255.
- (187) Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 841-845.
- (188) Vinodgopal, K.; Bedja, I.; Kamat, P. V. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2180-2187.
- (189) Tennakone, K.; Iieperuma, O. A.; Bandara, J. M. S.; Kiridena, W. C. B. *Semicond. Sci. Technol.* **1992**, *7*, 423-424.
- (190) Papp, J.; Soled, S.; Dwight, K.; Wold, A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 496-500.
- (191) Anderson, C.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9882-9885.
- (192) Fu, X.; Clark, L. A.; Yang, Q.; Anderson, M. A. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 647-653.
- (193) Torimoto, T.; Fox III, R. J.; Fox, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3712-3717.
- (194) Andersson, C.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2611-2616.
- (195) Gerischer, H.; Luebke, M. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem* **1986**, *204*, 225-7.
- (196) Kohtani, S.; Kudo, A.; Sakata, T. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 166-70.
- (197) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Proc. Ind. Acad. Sci.* **1995**, *107*, 699-708.

- (198) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. J. *Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 201-207.
- (199) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 320-6.
- (200) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. J. *Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10047-10056.
- (201) Baggot, J. E. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5223.
- (202) Kitamura, N.; H.-B., K.; Okano, S.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5750.
- (203) Baxendale, J. H.; Fitti, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1995.
- (204) Creutz, C.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6384.
- (205) Meisel, D.; Matheson, M. S.; Mulac, W. A.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1449-55.
- (206) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4944-4951.
- (207) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kim, W. Y.; Schmehl, R. H.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7480-7487.
- (208) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V., *Electrochemical Society Proceedings*, **1997**, *97*, 130-139.
- (209) Nasr, C. In *Interface*; 1996; pp 59.
- (210) Liu, D.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16768-16775.

(211) Oelkrug, D.; Flemming, W.; Fullemann, E.; Gunther, R.; Honnen, W.; Krabchler, G.; Schafer, M.; Uhl, S. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1207-1218.

(212) Gopidas, K. R.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6428-33.

CHAPITRE 2

Dye Capped Semiconductor Nanoclusters. Excited State and Photosensitization Aspects of Rhodamine-6G H-aggregates Bound to SiO₂ and SnO₂ Colloids

publié dans la revue

Journal of Physical Chemistry
1996, 100 (26), 11054-11061

Soumis le 19 Décembre 1995

Accepté le 18 Mars 1996

**Dye Capped Semiconductor Nanoclusters. Excited State and
Photosensitization Aspects of Rhodamine-6G H-aggregates Bound to
SiO₂ and SnO₂ Colloids**

by

**Chouhaid Nasr^{ab}, Di Liu^{ac}, Surat Hotchandani^{*b}
and Prashant V. Kamat^{*a}**

Radiation Laboratory, University of Notre Dame
Notre Dame, In 46556

and

Groupe de Recherche en Énergie et Information Biomoléculaires
Université du Québec à Trois Rivières,
Trois Rivières, PQ, Canada G9A 5H7.

^a Notre Dame Radiation Laboratory (e-mail: Kamat@marconi.rad.nd.edu)

^b Université du Québec à Trois Rivières (e-mail: Hotchand@uqtr.quebec.ca)

^c Also at Department of Chemistry

2.1 Abstract

SiO_2 and SnO_2 colloids are capped with a cationic dye, rhodamine 6G, by electrostatic interaction. The close packing of these dye molecules on the negatively charged SiO_2 or SnO_2 colloid results in the formation of H-aggregates. These aggregates are nonfluorescent but can inject electrons from the excited state into SnO_2 colloids. The photophysical and photochemical properties of rhodamine 6G aggregate on SiO_2 and SnO_2 colloids have been investigated using picosecond laser flash photolysis. Charge injection from excited dye aggregate into SnO_2 nanocrystallites occurs with a rate constant of $5.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. The application of these dye aggregates in extending the photoresponse of nanocrystalline SnO_2 film has been demonstrated by constructing a photoelectrochemical cell. A maximum incident photon-to-photocurrent efficiency (IPCE) of $\sim 1\%$ was observed for the photosensitized current generation. Fast reverse electron transfer between injected electron and cation radical of the dye aggregate is a limiting factor in maximizing the IPCE.

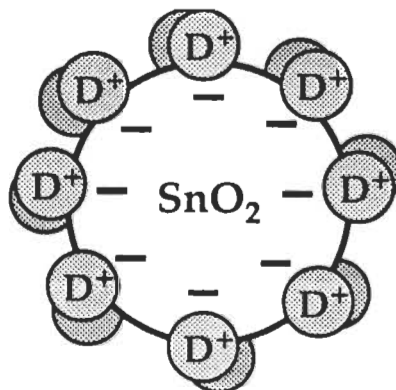
2.2 Introduction

Rhodamine 6G is a laser dye with strong absorption in the visible and high fluorescence yield. Its well characterized photophysical properties have enabled several researchers to probe the microenvironment of a variety of heterogeneous surfaces. It has many important spectroscopic and laser applications. This dye readily undergoes aggregation in neat and mixed solvents,¹⁻⁴ and heterogeneous media such as micelles,^{5,6} vesicles,⁷ clays,⁸ and silica.⁹ Strong electronic coupling between the molecules in dye aggregates causes either a blue shift (H-type) or red-shift (J-type) in the absorption band. Theoretical studies have shown that the nature of molecular orientation in aggregates determines the spectral shift in the absorption band.¹⁰⁻¹²

Considerable interest has been shown in recent years to modify the surface of semiconductor colloids with sensitizers and redox couples.¹³⁻¹⁶ Capping them with organic dyes¹⁷ and other semiconductors¹⁸⁻²³ alters the photophysical and photocatalytic properties of semiconductor colloids. For example, dye molecules which are electrostatically or covalently bound to SnO₂, TiO₂ and ZnO semiconductor nanocrystallites extend their photoresponse into the visible. In our previous studies,^{17,24} we have shown that thiazine and oxazine dyes form H-aggregates on negatively charged SiO₂ and SnO₂ nanocrystallites. Because of the strong electrostatic interaction between cationic dye and negatively charged oxide surface the dye aggregation can be seen even at very low ($< 10^{-5}$ M) dye concentrations (Scheme 2.1). The ease of achieving dye aggregates in relatively low dye concentrations opens up the possibility of employing transient absorption spectroscopy techniques such

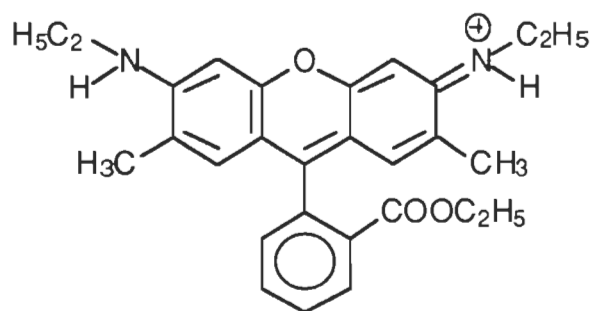
as laser flash photolysis to investigate charge transfer processes of dye aggregates.

Scheme 2.1: Dye capped SnO_2 colloids*.



* The strong electrostatic interaction between the cationic dye and negatively charged colloid leads to close packing of dye molecules.

In the present study we have capped SnO_2 and SiO_2 colloids with H-aggregates of rhodamine 6G. Transient absorption spectroscopy measurements have been performed to elucidate the photophysical and photochemical properties of dye aggregate on these oxide surfaces. Picosecond dynamics of the excited dye aggregates that provides an insight into the photosensitization mechanism and photosensitized current generation in a dye aggregate-modified nanocrystalline SnO_2 film are described.



Rhodamine 6G

2.3 Experimental Section

2.3.1 Materials

SnO₂ colloidal suspension (18%) was obtained from Alfa Chemicals and used without further purification. SiO₂ colloidal aqueous suspension (14.5%) was obtained from NALCO Chemical Company. The particle diameter of these colloids is in the range 30-50 Å. All the colloidal concentrations indicated in this study are expressed as molar concentrations of SiO₂ and SnO₂. Rhodamine 6G (Laser grade) was obtained from Exciton. All other chemicals and solvents were analytical reagents of the highest available purity.

All the measurements were made in aqueous medium (pH~9) at room temperature. Absorption spectra were recorded with a Milton Roy-2000 or Perkin-Elmer 3840 diode array spectrophotometer. Emission spectra were recorded with a SLM-8100 spectrofluorometer system.

2.3.2 Laser-flash photolysis experiments

Nanosecond laser flash photolysis experiments were performed with a Quanta Ray model CDR-1 Nd:YAG laser system using 532 nm (second harmonic) laser pulse (~ 6 ns laser width) for excitation.²⁵ The laser output was suitably attenuated to less than 5 mJ/pulse and defocused to minimize the multiphoton processes. The experiments were performed in a rectangular quartz cell of 6 mm path length with a right angle configuration between the direction of laser excitation and analyzing light.

Picosecond laser flash photolysis experiments were performed with 532 nm laser pulses from a mode-locked, Q-switched Quantel YG-501 DP Nd:YAG laser system (output 2 mJ/pulse, pulse width ~18ps). The white continuum picosecond probe pulse was generated by passing the fundamental output through a D₂O/H₂O solution. The details of the experimental setup and its operation are described elsewhere.^{26,27} Time zero in these experiments corresponds to the end of the excitation pulse.

2.3.3 Photoelectrochemical Experiments

The measurements were carried out in a thin layer cell consisting of a 2 or 5 mm path length quartz cuvette with two side arms attached for inserting reference (Ag/AgCl or SCE) and counter (Pt gauze) electrodes. Photocurrent measurements were carried out with Keithley Model 617 programmable electrometer. Collimated light beam was from a 250 W Xenon lamp. A Bausch and Lomb high intensity grating monochromator was introduced into the path of the excitation beam for selecting the excitation wavelength. The illuminated area of the electrode was approximately 1 cm² which is approximately half the area of the dye-modified SnO₂ film.

The synthetic procedure for casting transparent thin film of SnO₂ on an optically transparent electrode (OTE, a conducting glass plate with indium tin oxide coating obtained from Donnelley Corporation, Michigan, resistivity - 20 Ω per square) has been reported earlier.²⁸ A small aliquot (0.1 ml) of the diluted SnO₂ colloidal suspension (2%) was applied to half the area of the conducting surface of 0.8 x 5 cm² of OTE and was dried in air on a warm plate. The thin SnO₂ colloid-coated glass plates were then annealed at 673 K for 1 h.

The thickness of the SnO_2 film was $\sim 1 \mu\text{m}$. Warm OTE/ SnO_2 plates ($\sim 353 \text{ K}$) were dipped in an aqueous solution of cationic dyes for a period of 8-12 hours. The electrodes were then washed thoroughly with deionized water and used in photoelectrochemical measurements.

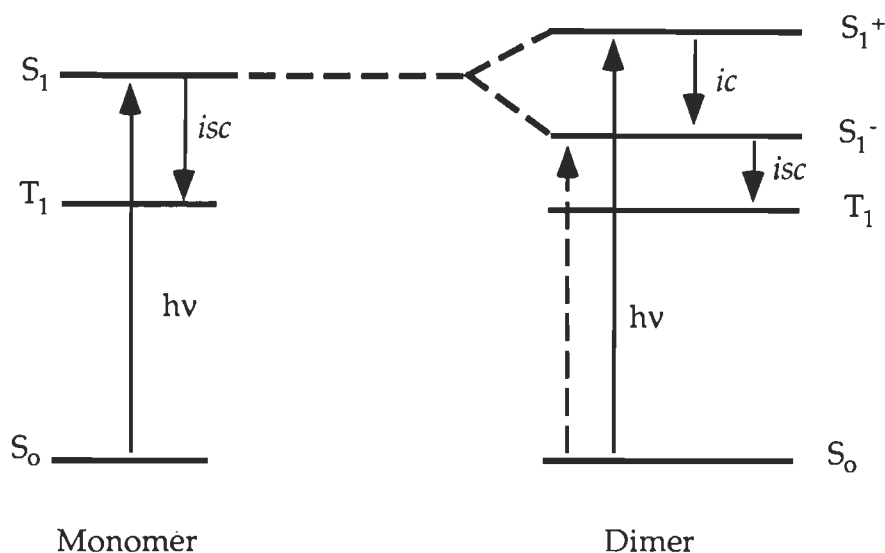
2.4 Results and Discussion

2.4.1 Aggregation of Rhodamine 6G on SiO₂ and SnO₂ colloids

The aggregation of rhodamine 6G (Rh) can be observed upon addition of small amounts of SiO₂ or SnO₂ colloidal suspension to the aqueous solution of the dye. Figures 2.1 A&B show the absorption changes observed upon adsorption of the dye on the negatively charged SiO₂ and SnO₂ colloids respectively. The monomeric dye has a characteristic absorption maximum at 525 nm in aqueous solution. In colloidal SiO₂ and SnO₂ suspensions a blue-shift in the absorption maximum is seen with a maximum at 495 and 475 nm respectively. The appearance of these aggregation bands is at the cost of the monomeric dye as evidenced by the decreased absorption at 525 nm. Observation of an isosbestic point of the monomer and aggregate absorption at 505 in SiO₂ and 490 in SnO₂ suspensions indicates that only two (monomer and aggregate) species contribute to the absorption spectra in Figure 2.1. Presence of a single absorption band with a clean isosbestic point is further indicative of the fact that only one kind of aggregate exists on the surface of these colloids. Similar aggregation of rhodamine 6G observed in previous studies have shown that these aggregates consist of dimer units.⁵⁻⁹

Molecular exciton model proposed by McRae and Kasha,^{10,11} provides a satisfactory treatment of electronic transitions for dye aggregates. According to this model the excitonic singlet state of the dye aggregate splits into two levels, one being lower and the other being higher in energy than the corresponding monomer singlet excited state (Scheme 2.2).

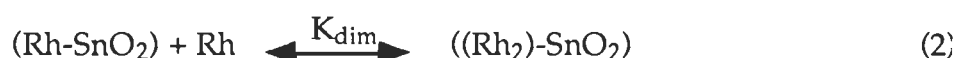
Scheme 2.2: Illustration of the energy levels (S-singlet and T-triplet) of monomer and aggregate that control the excited state dynamics.*



*Since, exciton splitting depends on the oscillator strength of the transition only the singlet excited state splits while the triplet excited state remains nearly degenerate.¹² (Please note that energy levels in the scheme are not to scale)

The transition to higher energy level is allowed for H-type aggregates while transition to lower energy level is allowed for J-aggregates. The blue shift in the absorption maximum as well as broadness of the absorption band observed in Figure 2.1 confirm that the Rh-6G aggregates formed in colloidal suspensions are H-type. Because of charge neutralization on the colloid surface the electrostatic repulsion between the dye molecules is significantly less than in solution. This in turn influences intermolecular interaction between dye molecules bound to the colloids. The sharpness and the blue-shift of the absorption band indicate the extent of such an interaction. The observed blue-shift in the absorption band in SnO₂ colloid is more (~20 nm) than in SiO₂ suspensions. This indicates that the dipole interaction between the two ground state dye molecules is stronger on the SnO₂ surface.

A variety of approaches have been considered to isolate the spectra of monomer and aggregates and utilize this information to determine equilibrium constants.²⁹⁻³² In the present study we consider the dye aggregation to be controlled by two apparent equilibria, viz., association of dye molecules with SnO₂ (or SiO₂) colloids (equilibrium 1) and aggregation on colloid surface (equilibrium 2).



The apparent equilibrium constants K_{ass} and K_{dim} would then correspond to

$$K_{\text{ass}} = \frac{(\text{Rh-SnO}_2)}{(\text{Rh})(\text{SnO}_2)} \quad \text{and} \quad K_{\text{dim}} = \frac{((\text{Rh}_2)\text{-SnO}_2)}{(\text{Rh-SnO}_2)(\text{Rh})} \quad (3)$$

or

$$K_{\text{ass}} \times K_{\text{dim}} = \frac{((\text{Rh}_2)\text{-SnO}_2)}{(\text{Rh})^2(\text{SnO}_2)} = \frac{(1 - m)}{2m^2(\text{Rh})_0(\text{SnO}_2)} \quad (4)$$

where m and $(1-m)/2$ are, respectively, the fractions of monomer and dimers at a given SnO₂ concentration and $(\text{Rh})_0$ is the initial monomer concentration. The absorption measurements of the monomer band in Figures 2.1 A&B were used to determine the values of m at different SiO₂ and SnO₂ concentrations. The absorbance values were measured at wavelengths where the contribution of aggregates was minimum. The linearity of the plots of $(1-m)/m^2$ versus the concentration of SiO₂ and SnO₂, shown in the insets of Figures 2.1 A&B, confirms the validity of expression 4. The values of $K_{\text{ass}} \times K_{\text{dim}}$ obtained from the slope of these plots were 2×10^8 and $1 \times 10^9 \text{ M}^{-2}$ for SiO₂ and SnO₂ colloids

respectively. These high values of ($K_{\text{ass}} \times K_{\text{dim}}$) indicate a high degree of association of dye molecules with colloid surface.

2.4.2 Emission Measurements

Rhodamine 6G, in its monomeric form is a strongly fluorescing dye ($\phi_f=0.95$) with an emission maximum at 552 nm in aqueous solutions. Figures 2.2 A&B show the fluorescence spectra of rhodamine 6G in aqueous solution at different concentrations of SnO_2 and SiO_2 colloids respectively. With increasing colloid concentration, the fluorescence intensity of the monomeric dye decreases. Similarities of the quenching behavior between SiO_2 and SnO_2 and the absence of any new emission band suggest that the dye aggregates on these oxide surfaces are nonfluorescent. The low emission band observed at high colloid concentration essentially arises from the unbound dye molecules in the solution phase. Although electron transfer quenching of excited rhodamine 6G aggregate by SnO_2 is a feasible process, the nonfluorescent nature of dye aggregates does not allow us to probe this with emission measurements.

Although there have been some suggestions that the dye aggregates may be fluorescent,³³⁻³⁵ such a possibility has been ruled out by others.⁹ In the present experiments we could not obtain any evidence that could support emission from dye aggregates. If this emission was weak and buried within the monomer emission band, this should have been reflected in the excitation spectrum (Figure 2.2C). The two monitoring wavelengths (540 and 600 nm) chosen for recording the excitation spectra closely followed the absorption spectrum of the monomer. Therefore the low intensity emission band

observed at higher colloid concentration essentially arises due to the unassociated dye molecules in solution. Photodissociation of an excited aggregate can also yield excited monomer and a ground state monomer, as observed in the case of J-aggregates of a squaraine dye.³⁶ If this was the case in the present case we would have observed an aggregation band at ~495 nm in the excitation spectrum. This suggests that the interaction between the dye molecules in the H-aggregate of rhodamine 6G is strong and cannot be dissociated with direct excitation.

2.4.3 Excited States

In order to probe the excited state dynamics of these dye aggregates we employed a pump-probe technique (picosecond laser flash photolysis). The short laser pulse (532 nm, pulse width 18 ps) was used for excitation while the white continuum pulse served as a probe (See experimental section for details). Such a pump-probe technique facilitates detection of short-lived excited state and other transients formed in the subnanosecond time domain.

2.4.3.1 Rh-monomer in Aqueous Medium

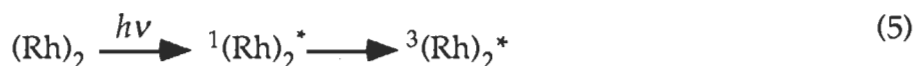
Figure 2.3 shows difference absorption spectra recorded following 532 nm laser pulse (pulse width 18 ps) excitation of rhodamine 6G in aqueous solution. The transient exhibits an absorption maximum at 435 nm and a ground state depletion at wavelengths greater than 475 nm. The strong emission interfered the measurements at longer wavelengths. The presence of an isosbestic point at 475 nm indicates the presence of excited singlet and ground state dye molecules. Similar characterization of singlet excited state of rhodamine 6G and other xanthene dyes have been carried out in previous

studies.^{26,37,38} The lifetime of the singlet excited state as measured from the first order decay of the transient absorption at 435 nm (inset in Figure 2.3) is 4.5 ns and matches well with the recovery of the bleaching.

2.4.3.2 Rh-SiO₂ System

The difference absorption spectra of the excitonic singlet state of H-aggregates of Rh in SiO₂ suspension are shown in Figure 2.4. The transient spectra recorded immediately after 532 nm laser pulse excitation show absorbance band in the 435 nm region. We attribute these spectral features to the formation of excited states $^1(\text{Rh})_2^*$ and $^1\text{Rh}^*$. The corresponding bleaching peaks in the 495 and 520 nm region confirm the depletion of the ground state dye during the formation of respective excited states.

The decay curves of the absorption band at 435 nm show that the lifetimes of these two excited states are significantly different (Figure 2.5). The 435 nm decay in colloidal SiO₂ suspension is biexponential with lifetimes of 250 ± 20 ps and 5 ± 0.2 ns. The bleaching recovery at 490 nm also shows similar biexponential behavior with lifetimes of 240 ± 20 ps and 4.8 ± 0.2 ns. These two lifetimes are attributed to $^1(\text{Rh})_2^*$ and $^1\text{Rh}^*$ respectively. The excited monomeric dye present in the unassociated form contributes to the long-lived transient ($\tau = 4.8$ ns). It is evident from both these absorption-time profiles (Figure 2.5) that the major component of the transients in SiO₂ suspension consists of $^1(\text{Rh})_2^*$ which quickly undergoes intersystem crossing to generate the triplet excited state.

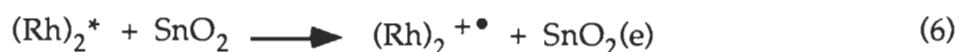


Laser excitation of $(\text{Rh})_2$ leads to the population of S_1^+ state, since the transition to the upper state ($S_0 \rightarrow S_1^+$) is allowed for the H-type aggregate (Scheme 2.2). It then quickly relaxes to S_1^- state by nonradiative internal conversion process within the laser pulse duration of 18 ps. The transient observed in Figure 2.4 is the spectrum of the S_1^- state of the aggregate. The deactivation of S_1^- proceeds via intersystem crossing to generate the triplet excited state since the direct $S_1^- \rightarrow S_0$ transition is forbidden. The short lifetime of $^1(\text{Rh})_2^*$ ($\tau=250$ ps) shows that the intersystem crossing in H-aggregate is a fast process. Similar short-lived excitonic states have also been characterized for singlet excitonic states of cyanine³⁹ and cresyl violet⁴⁰ H-aggregates. The triplet excited state of $(\text{Rh})_2$ is relatively long-lived and has been characterized in earlier studies.⁴¹

2.4.3.3 Rh-SnO₂ System

It has been shown earlier that the intrinsic property of the support material is responsible for controlling the deactivation pathway of excited sensitizer.^{13,17,42-45} The semiconducting metal oxides such as SnO₂ or TiO₂ are more reactive than oxides such as SiO₂ or Al₂O₃. The semiconducting supports can directly quench the excited state of the adsorbed sensitizer and participate in a charge transfer process. There have been several efforts in our laboratory⁴⁵⁻⁵⁰ and elsewhere^{16,51-58} to probe the charge injection from excited sensitizer into semiconductor with luminescence decay, photoconductivity, microwave conductivity or photocurrent measurements, but the excited state behavior of dye aggregate on semiconductor nanocrystallites is not well understood. We have recently shown that H-aggregates of cresyl violet are capable of injecting electrons from triplet excited state into SnO₂ nanocrystallites.⁴⁰

Time-resolved transient absorption spectra recorded after 532 nm laser pulse excitation of (Rh)₂ adsorbed on SnO₂ are shown in Figure 2.6. The transient spectrum recorded immediately after laser pulse excitation exhibits an absorption maximum at 435 nm which is similar to the singlet excitonic state observed in Figure 2.4. The transient absorption recorded at longer times ($\Delta t = 1.2$ ns) exhibits significant absorption around 455 nm. The absorption band in the 440-460 nm region arises from the formation of cation radical of (Rh)₂^{+•}. (The spectral features of (Rh)₂^{+•} have been independently confirmed with photoionization experiments.⁵⁹) These transients are formed as a result of charge injection from excited dye aggregates into SnO₂ nanocrystallites (6).



It should be noted that the formation of (Rh)₂^{+•} is seen only in SnO₂ system and not in SiO₂ system. Since the conduction band of SnO₂ ($E_{\text{CB}} \sim 0.0$ V vs. NHE at pH 7) is significantly less negative than that of SiO₂ the charge injection process is energetically favored in SnO₂ system. The importance of support material for controlling the excited state properties of adsorbed dyes can be found elsewhere.¹⁷

The absorption-time profiles monitored at several characteristic wavelengths (435, 455 and 470 nm) are shown in Figure 2.7. The initial decay at 435 nm is essentially due to the singlet excited state of (Rh)₂. The recovery of the bleaching at 470 nm closely matches the decay at 435 nm. From the first order kinetic fit of these traces we obtain the lifetime of ¹(Rh)₂^{*} as 160 ± 10 ps. This lifetime is smaller than the one observed on the surface of SiO₂ colloid and thus indicate quenching of the excited state on the SnO₂ surface. The

residual absorption at 435 nm and the growth in the absorption at 455 nm represents the formation of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$. First order kinetic fit of this absorption growth gives a lifetime of 180 ± 10 ps which corresponds to an heterogeneous electron transfer rate constant $5.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. It should be noted that the laser excitation at 532 nm is not energetic enough to excite SnO_2 nanocrystallites directly. Blank experiments carried out with SnO_2 suspension alone (i.e., without the dye) did not exhibit any detectable transient absorption following 532 nm laser pulse excitation.

The formation of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ is comparable to the intrinsic decay of singlet excitonic state of $(\text{Rh})_2$ on SnO_2 surface. Therefore the charge injection from excitonic singlet state into SnO_2 nanocrystallites competes with the intersystem crossing. Charge injection from other excited states were also considered. For example, longer-lived triplet state could also participate in the charge injection process. If this should be the case then one expects electron transfer process to be fast and limited only by the rate of intersystem crossing. The absence of a fast bleaching recovery component at 520 nm rules out any participation of excited monomer ($^1\text{Rh}^*$) in the charge injection process.

There are several examples of charge injection from excited dye singlet and triplets into large bandgap semiconductors.^{51,55,60,61} The charge injection from singlet excited dye monomers into semiconductors such as TiO_2 , SnO_2 , and SnS_2 occurs within a few picoseconds.^{48,60} H-aggregate of cresyl violet has also been shown⁴⁰ to inject electrons from its triplet excited state into SnO_2 nanocrystallites with a rate constant of $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. The similarity between the excitonic singlet decay and dye cation radical in colloidal SnO_2 suspensions

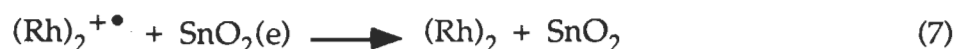
suggests that the excitonic state of the dye aggregate is the major participant in the charge injection process.

2.4.4 Reverse Electron Transfer between $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ and Trapped Electrons

We further probed the formation and decay of the cation radical of dye aggregate, $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ in a nanosecond laser flash photolysis apparatus. Figure 2.8 shows transient absorption spectra recorded immediately after 532 nm laser pulse (pulse width 6 ns) excitation of $(\text{Rh})_2/\text{SnO}_2$ colloids. The difference absorption spectrum recorded immediately after the pulse shows the formation of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ with an absorption maximum around 455 nm and a bleaching at 480 nm. If indeed, the charge injection process (reaction 6) is responsible for the generation of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ one would expect a monophotonic dependence. The linear dependence of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ yield on the relative dose of excitation laser (see inset in Figure 2.8) confirms this to be true.

We also ruled out other surface photochemical processes such as multiphotonic ionization that could produce $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$. Such multiphoton processes are only observed at high excitation intensities. In all our experiments we employed low excitation intensity (~ 2 mJ) to minimize occurrence of any multiphoton processes. Moreover, absence of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ formation in colloidal SiO_2 suspension at comparable laser intensities highlights the necessity of a semiconducting support to observe a charge injection process.

Figure 2.9 shows the absorption-time profile of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ monitored at 455 nm. The rapid decay of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ arises from the reverse electron transfer with injected electrons (reaction 7).



The decay of $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$ is multiexponential and can be fitted to a biexponential kinetic fit. The two lifetimes, 27 and 290 ns, obtained from this analysis, show the upper and lower limits for the reverse electron transfer. As will be discussed in the next section, such a fast reverse electron transfer can play a significant role in controlling the efficiency of light energy conversion into electricity.

The oxidation potential of $(\text{Rh})_2$ is +0.985 V vs. SCE which is about 30 mV positive than the corresponding monomer oxidation potential. Therefore the reverse electron transfer is a thermodynamically favored process and occurs with a relatively fast rate as expected. The fast back electron transfer observed in the present case is similar to those commonly seen in organic dye/semiconductor systems. On the other hand, the back electron transfer between Ru(III) and injected electron (as in the case of Ru(II) polypyridyl complex sensitizer) is 2-3 orders of magnitude slower.^{56,62} This difference in rate constant is also seen in the forward electron transfer (or charge injection process). Several different aspects such as spin of the sensitizing dye and surface interactions may play a significant role in controlling the heterogeneous electron transfer kinetics. A detailed discussion is beyond the scope of present investigation.

2.4.5 Sensitized Photocurrent Generation in Dye-capped Nanocrystalline Semiconductor Thin Films

Since charge injection from excited $(Rh)_2$ is dominant on SnO_2 surface we should be able to collect the injected charge by constructing a photoelectrochemical cell with dye-modified semiconductor film as a photoanode. In our earlier studies we have reported preparation and characterization of nanocrystalline thin films of various metal oxides (TiO_2 , ZnO , SnO_2) that are highly porous in morphology. In the present study thin film of SnO_2 was cast on an optically transparent electrode (OTE) by applying the colloid solution and drying in air. The OTE/ SnO_2 electrode was then immersed in a rhodamine 6G solution overnight (12-14 hours) to prepare the dye-modified SnO_2 film. The orange coloration of the film confirmed that the SnO_2 nanocrystallites were capped with the rhodamine 6G. The absorption spectra of aqueous solution of the Rh before and after immersing the SnO_2 film electrode for 12 hours show significant loss of monomer dye from the solution (Figure 2.10). The absorption spectrum of the dye-modified SnO_2 film exhibits a blue-shifted absorption band with maximum at 475 nm. This indicates that most of the dye molecules that are bound to nanocrystalline SnO_2 film exist as H-aggregates, the process similar to the one discussed above in colloidal suspension. A small fraction of the dye also exists in the monomeric form as indicated by the shoulder at 540 nm. The strong absorption in the UV is essentially due to the absorption of SnO_2 nanocrystallites.

When the dye-modified OTE/ SnO_2 electrode was used as a photoanode in a photoelectrochemical cell we could observe photocurrent generation with

visible light excitation. The maximum open circuit voltage was around 120 mV at 475 nm. On the other hand dye-modified OTE/SiO₂ electrodes produced negligible photocurrent under similar experimental conditions. The photoelectrochemical response of the dye modified SnO₂ film was further evaluated by measuring the photocurrent at various excitation wavelengths. The IPCE of OTE/SnO₂ and OTE/SnO₂/(Rh)₂ are compared in Figure 2.11. The absorption spectrum of the dye modified SnO₂ film is also shown for reference. The incident photon-to-photocurrent efficiency (IPCE) was determined from the expression (8),

$$\text{IPCE (\%)} = 100 \times (1240 i_{sc}) / (\lambda I_{inc}) \quad (8)$$

where i_{sc} is the short-circuit current photocurrent (A/cm²), I_{inc} is the incident light intensity (W/cm²) and λ is the excitation wavelength (nm). The matching of the IPCE maximum with the absorption maximum of dye aggregate confirmed that the dye aggregates (Rh)₂ are the major species responsible for generating anodic photocurrent in dye-modified SnO₂ film. (It should be noted that in the presence of any added electrolyte such as KI, the long-term stability of the dye-modified SnO₂ film is rather poor. The cationic dye slowly desorbs from the SnO₂ surface as it is displaced by K⁺ ions. Search is underway to choose an alternate electrolyte/medium which could keep the dye bound to the SnO₂ surface.)

Application of an external bias has been shown to influence the photocurrent generation significantly. The dependence of IPCE on the applied bias is shown in the inset of Figure 2.11. At negative bias electrons accumulate within the SnO₂ nanocrystallites thereby raising the pseudo-Fermi level of the

semiconductor. The altered energetics of the semiconductor significantly influences the kinetics of heterogeneous electron transfer as is evident from the decreased IPCE at cathodic bias. An increase in the IPCE is observed when the applied bias was changed to positive potential. A more detailed discussion of the influence of applied bias on the charge injection efficiency is presented elsewhere.⁶²

The photosensitization efficiency in dye-modified semiconductor thin film has been a major topic of recent investigations.^{28,63,64} The observed maximum IPCE of 3.5 % under biased conditions shows that most of the incident light in the present experiments is lost without producing the photocurrent. Similar low sensitization efficiency has also been observed in the sensitization of semiconductor nanocrystallites with squaraine dye J-aggregates⁶⁵ and cresyl violet H-aggregates.²⁴ As indicated in the previous section the reverse electron transfer (reaction 7) is one of the major factors that limits the efficiency of net electron transfer. Significant amount of injected electrons is lost in the reverse electron transfer before they could be transported towards the conducting surface to generate photocurrent. These studies show that there are still major hurdles to overcome before organic dyes could compete with other coordination compounds such as Ru(II) complexes.

2.5 Conclusions

H-type aggregates of rhodamine 6G formed on SiO₂ and SnO₂ nanocrystallites are photochemically active. The excitonic singlet state of the H-aggregate has a similar difference absorption maximum as that of the singlet excited monomer, but it is short-lived as it undergoes efficient intersystem crossing to generate excited triplets. On SnO₂ colloids, the formation of cation radical is seen as a result of charge injection from excited dye aggregate into SnO₂ nanocrystallites. The rate constant for the heterogeneous electron transfer occurs with a rate constant of $5.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. A maximum IPCE of 3.5% under positive bias has been observed for the SnO₂ nanocrystalline films modified with (Rh)₂. The fast reverse electron transfer between (Rh)₂⁺• and the injected electron is a major factor for the low efficiency of photon-to-photocurrent conversion.

2.6 Acknowledgments

We acknowledge the support by the Office of Basic Energy Sciences of the US Department of Energy (D.L. and P.V.K.) and Natural Sciences and Engineering Research Council, of Canada, Canada (CN and SH) to carry out this work. CN also acknowledges the graduate fellowship provided by the Ministère de l'éducation nationale of Morocco. This is contribution No. 3900 from the Notre Dame Radiation Laboratory.

2.7 References

- (1) Selwyn, J. E.; Steinfeld, J. I. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 762.
- (2) Arbeloa, F. L.; Gonzalez, I. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 989.
- (3) Arbeloa, F. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 1903.
- (4) Arbeloa, F. L.; Arbeloa, T. L.; Lage, E. G.; Arbeloa, I. L.; De Schryver, F. C. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1991**, *56*, 313.
- (5) Kelkar, V. K.; Valalulikar, B. S.; Kunjappu, J. T.; Manohar, C. *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 717.
- (6) Mialocq, J. C.; Hebert, P.; Armand, X.; Bonneau, R.; Morand, J. P. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1991**, *56*, 323.
- (7) Deumie, M. D.; Lorente, P.; Morizon, D. *Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *89*, 239.
- (8) Arbeloa, F. L.; Estevez, M. J. T.; Arbeloa, T. L.; Arbeloa, I. L. *Langmuir* **1995**, *11*, 3211.
- (9) Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5956.
- (10) McRae, E. G.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721.
- (11) McRae, E. G.; Kasha, M. In *Physical Processes in Radiation Biology*; Augenstein, L., Mason, R., Rosenberg, B., Eds.; Academic Press: New York, 1964; pp 23.

- (12) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- (13) Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267.
- (14) Kamat, P. V. In *Molecular level artificial photosynthetic materials. Progress in Inorganic Chemistry Series.*; Meyer, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996; Vol. **44**; pp 243-273.
- (15) Kamat, P. V. *Chemtech* **1995**, *June*, 22.
- (16) Hagfeldt, A.; Graetzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- (17) Liu, D.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16768.
- (18) Kortan, A. R.; Hull, R.; Opila, R. L.; Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Carroll, P. J.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1327.
- (19) Ocana, M.; Hsu, W. P.; Matijevic, E. *Langmuir* **1991**, *7*, 2911.
- (20) Haesselbarth, A.; Eychmueller, A.; Eichberger, R.; Giersig, M.; Mews, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5333.
- (21) Eychmueller, A.; Vobmeyer, T.; Mews, A.; Weller, H. *J. Lumin.* **1994**, *58*, 223.
- (22) Zhou, H. S.; Sasahara, H.; Honma, I.; Komiyama, H.; Haus, J. W. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1534.
- (23) Bedja, I.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9182.
- (24) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 835.

- (25) Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2330.
- (26) Ebbesen, T. W. *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, *59*, 1307.
- (27) Kamat, P. V.; Ebbesen, T. W.; Dimitrijevic, N. M.; Nozik, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 384.
- (28) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133.
- (29) Rabinowitch, E.; Epstein, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 69.
- (30) Bergmann, K.; O'Konski, C. T. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2169.
- (31) West, W.; Pearce, S. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1894.
- (32) Rohatgi, K. K.; Mukhopadhyay, A. K. *Photochem. Photobiol.* **1971**, *14*, 551.
- (33) Korobov, V. E.; Chibisov, A. K. *J. Photochem.* **1978**, *9*, 411.
- (34) Lin, C. T.; Mahlougji, A. M.; Li, L.; Hsiao, M. W. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *193*, 8.
- (35) Taguchi, T.; Hirayama, S.; Okamoto, M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 561.
- (36) Das, S.; Thanulingam, T. L.; Thomas, K. G.; Kamat, P. V.; George, M. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13620.
- (37) Anfinrud, P. A.; Causgrove, T. P.; Struve, W. S. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5887.
- (38) Beaumont, P. C.; Johnson, D. G.; Parsons, B. J. *Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4185.
- (39) Chen, S.-Y.; Horng, M.-L.; Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3683.

- (40) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 965-970.
- (41) Chibisov, A. K.; Slavnova, T. D. *J. Photochem.* **1978**, *8*, 285.
- (42) Oelkrug, D.; Flemming, W.; Fullemann, E.; Gunther, R.; Honnen, W.; Krabchler, G.; Schafer, M.; Uhl, S. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1207.
- (43) Gopidas, K. R.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6428.
- (44) Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5053.
- (45) Vinodgopal, K.; Hua, X.; Dahlgren, R. L.; Lappin, A. G.; Patterson, L. K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10883.
- (46) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 859.
- (47) Kamat, P. V. *Langmuir* **1990**, *6*, 512.
- (48) Kamat, P. V.; Das, S.; Thomas, K. G.; George, M. V. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 75.
- (49) Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12902.
- (50) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *401*, 237-241.
- (51) Eichberger, R.; Willig, F. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *141*, 159.
- (52) Kietzmann, R.; Willig, F.; Weller, H.; Vogel, R.; Nath, D. N.; Eichberger, R.; Liska, P.; Lehnert, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *194*, 169.
- (53) Trosken, B.; Willig, F.; Schwarzburg, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5152.

- (54) Spitler, M.; Luebke, M.; Gerischer, H. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *56*, 577.
- (55) Ryan, M. A.; Fitzgerald, E. C.; Spitler, M. T. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6150.
- (56) O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Graetzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720.
- (57) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3822.
- (58) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5741.
- (59) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Unpublished results* **1995**.
- (60) Willig, F.; Eichberger, R.; Sundaresan, N. S.; Parkinson, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2702.
- (61) Patrick, B.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1423.
- (62) Kamat, P. V.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4900-4908.
- (63) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry, B. R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- (64) Heimer, T. A.; Bignozzi, C. A.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11987.
- (65) Hotchandani, S.; Das, S.; Thomas, K. G.; George, M. V.; Kamat, P. V. *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 927.

Figure2.1 (A) Absorption spectra of 10.7 μM Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SiO_2 . (a) 0, (b) 0.13, (c) 0.26, (d) 0.39, (e) 0.52, (f) 0.65 and (g) 0.8 mM. (The corresponding concentration of SiO_2 colloidal suspension in aqueous solution without dye was used as reference). The inset shows the dependence of $(1-m)/m^2$ on the concentration of SiO_2 colloids. (B) Absorption spectra of 10 μM Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SnO_2 . (a) 0, (b) 0.04, (c) 0.08, (d) 0.12, (e) 0.16, (f) 0.2, (g) 0.24, (h) 0.28 and (i) 0.52 mM. (corresponding concentration of SnO_2 colloidal suspension in aqueous solution without dye was used as reference). The inset shows the dependence of $(1-m)/m^2$ on the concentration of SnO_2 colloids.

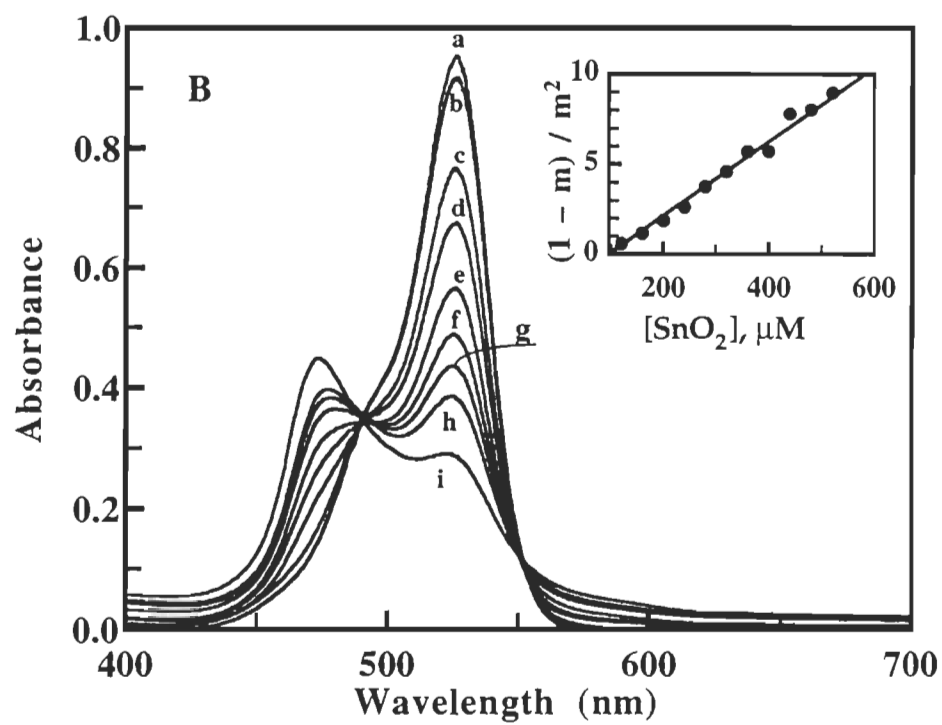
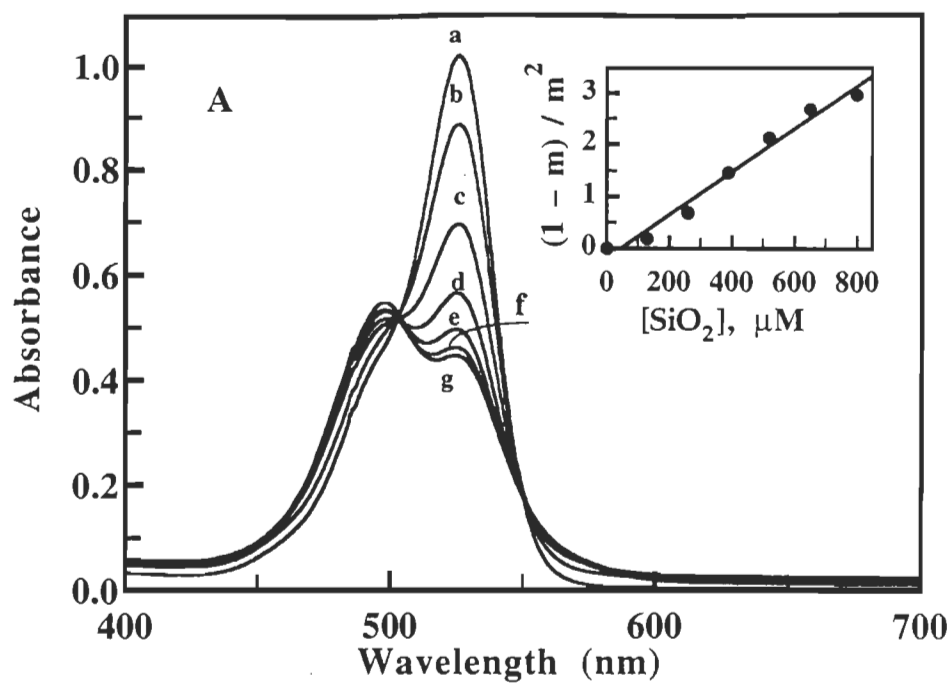
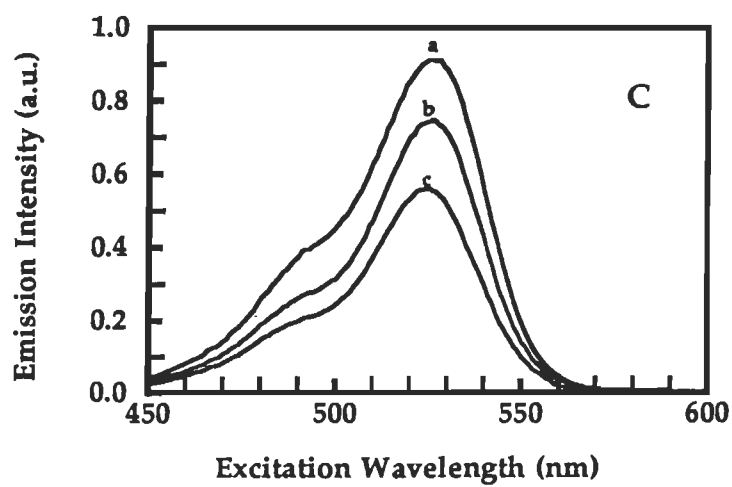
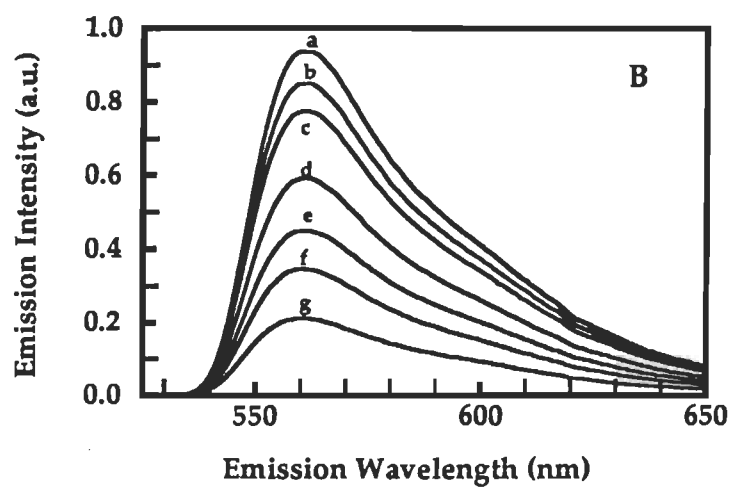
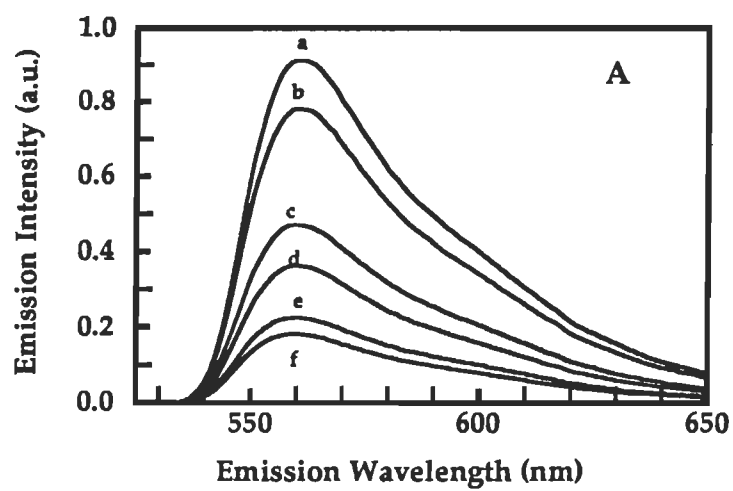


Figure 2.2 (A) Emission Spectra of 3 μM of Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SnO_2 . (a) 0, (b) 0.08, (c) 0.12, (d) 0.16, (e) 0.24 and (f) 0.32 mM. Excitation was 490 nm. (Emission spectra were corrected for instrument response). (B) Emission Spectra of 3 μM of Rh in aqueous solution at different concentrations of colloidal SiO_2 : (a) 0, (b) 0.08, (c) 0.16, (d) 0.28, (e) 0.36, (f) 0.44 and (g) 0.6 mM. Excitation was at 505 nm. (Emission spectra were corrected for instrument response). (C) Excitation Spectrum of 3 μM Rh in aqueous solution: (a) in the absence of any colloids (monitoring wavelength 550 nm). (b) & (c) with 0.6 mM colloidal SiO_2 . Spectra (b) and (c) were recorded at different emission monitoring wavelengths, 600 nm and 540 nm, respectively. (All the spectra are corrected for the variation in excitation light intensity)



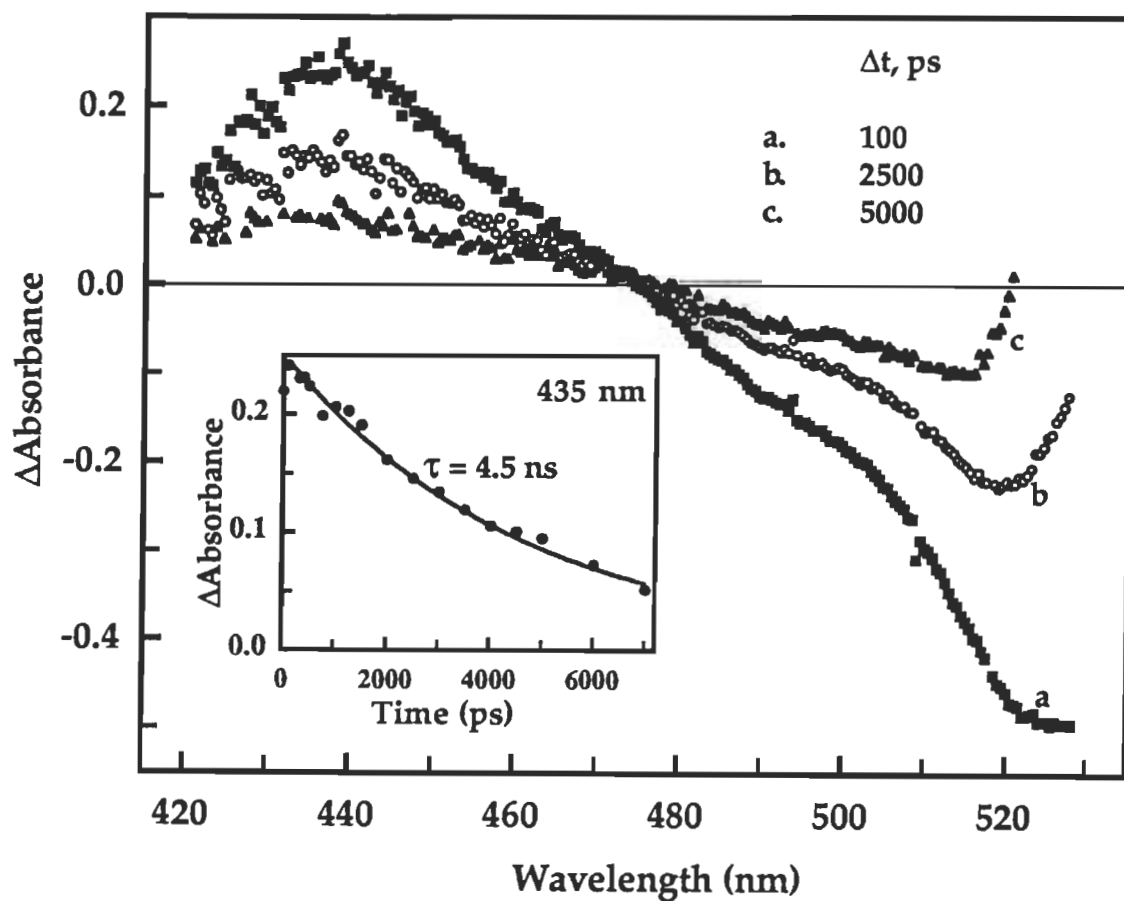


Figure 2.3 Time resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution of 20 μM of Rh. The spectra were recorded at $\Delta t = 100, 2500$ and 5000 ps after laser pulse excitation. The inset shows the decay of the excited singlet state at 435 nm

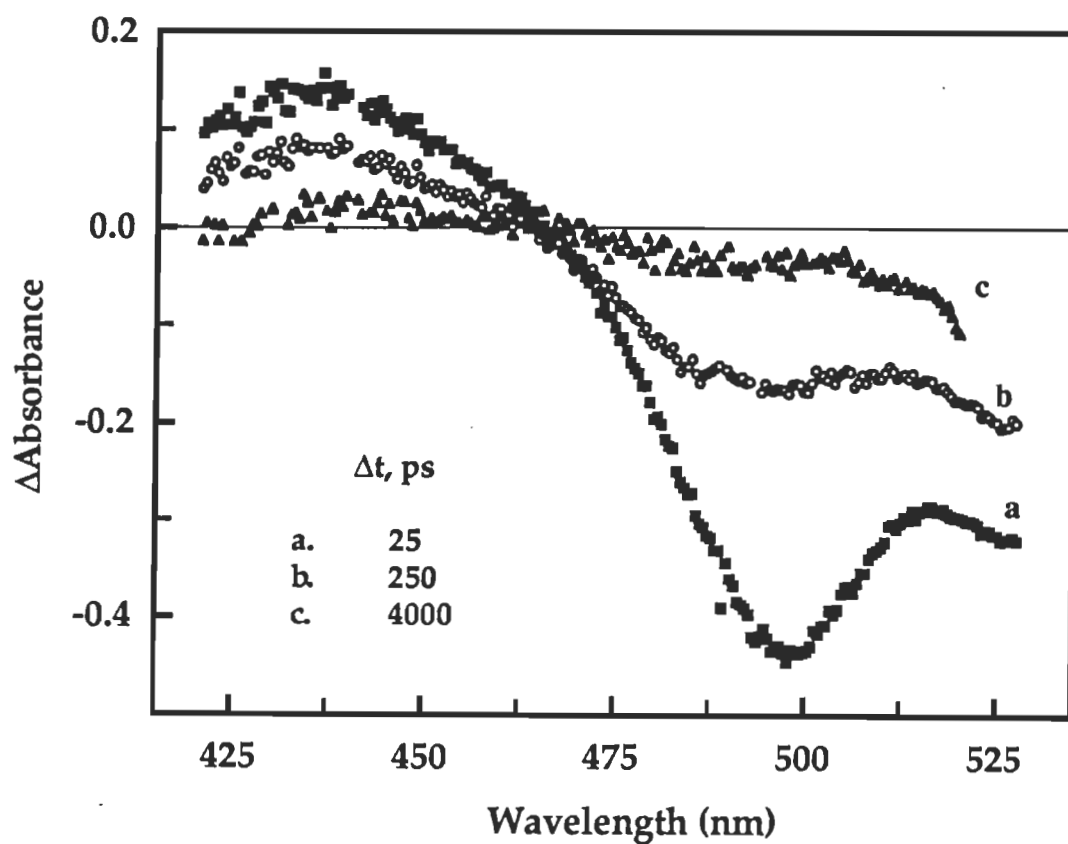


Figure 2.4 Time resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SiO_2 . The spectra were recorded at $\Delta t = 25, 250$ and 4000 ps after laser pulse excitation.

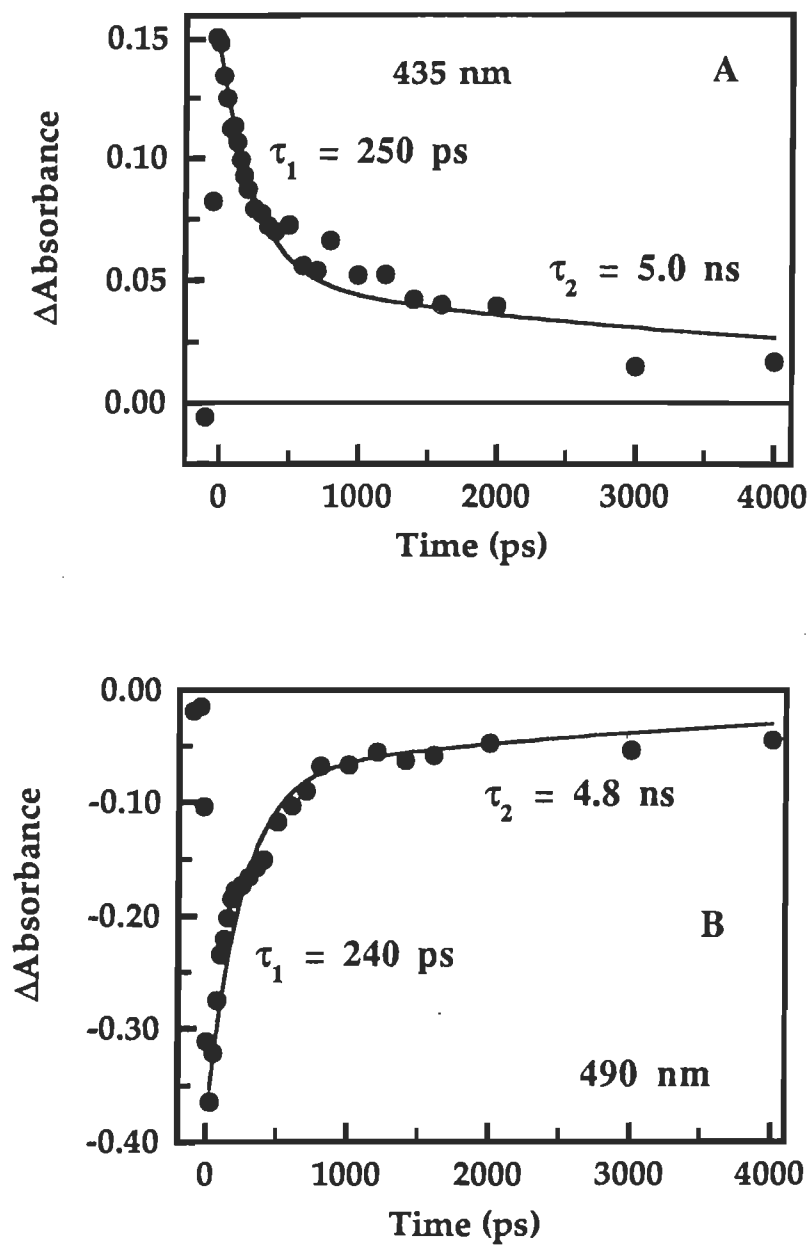


Figure 2.5 Absorption time profiles spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SiO_2 at (A) 435 nm and (B) 490 nm.

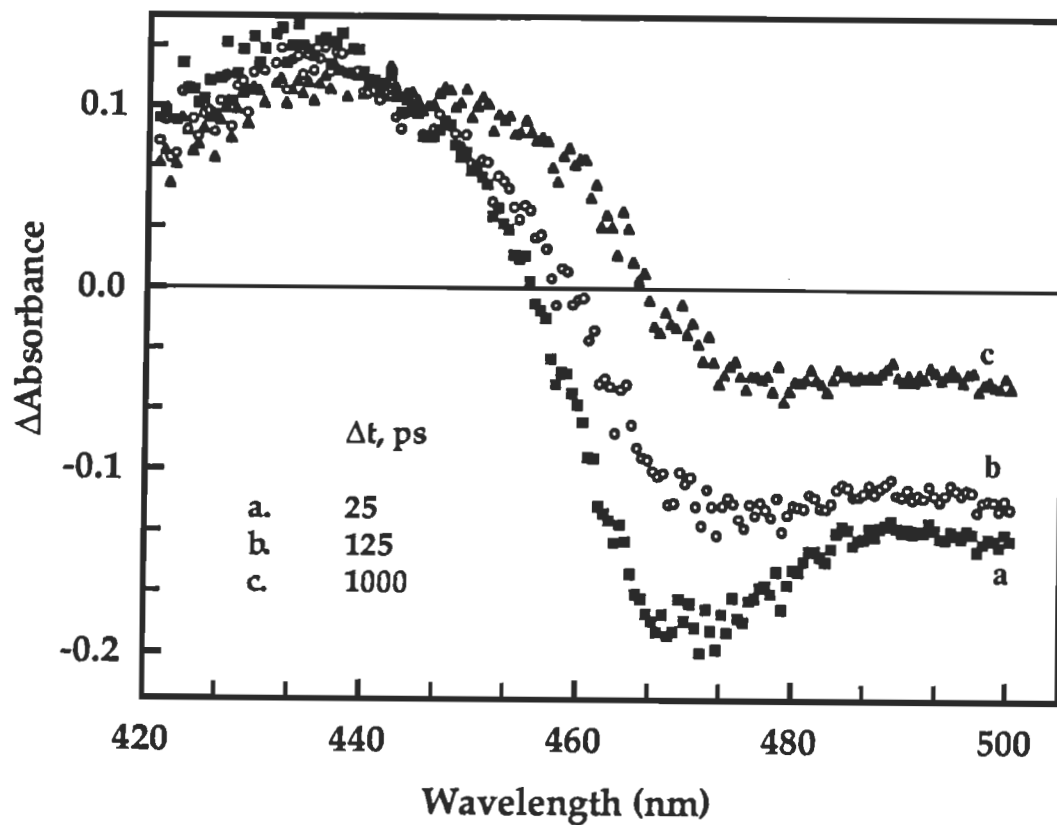


Figure 2.6 Time resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 . The spectra were recorded at $\Delta t = 25, 250$ and 1200 ps after laser pulse excitation.

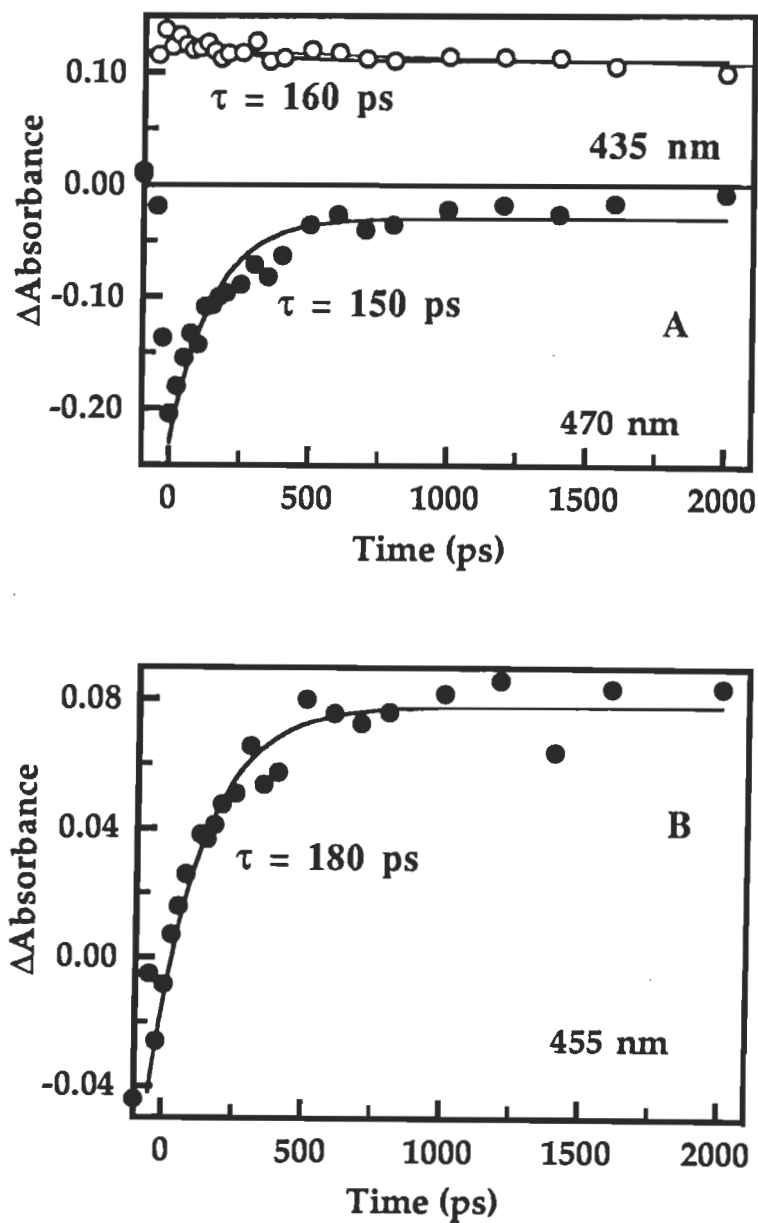


Figure 2.7 Absorption time profiles spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 at (A) 435 nm and 470 nm and (B) 455 nm.

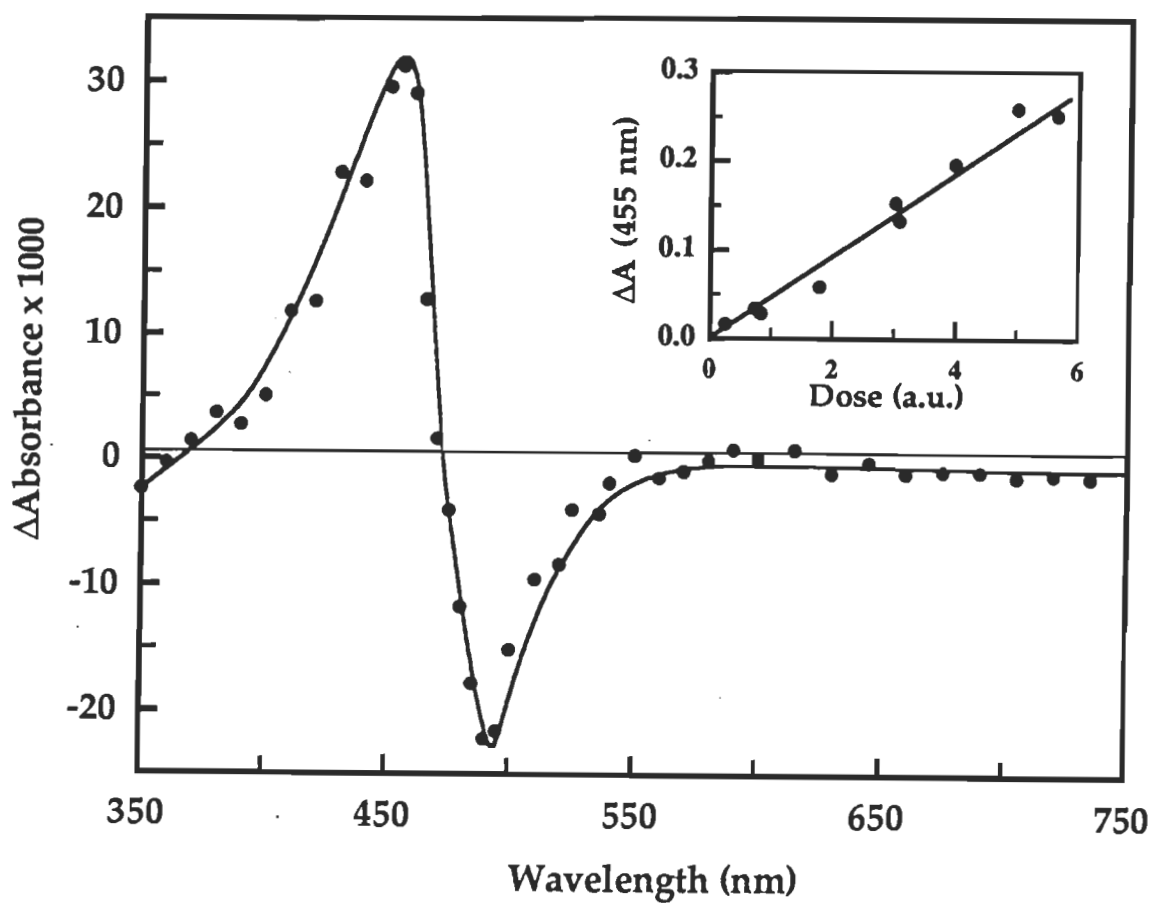


Figure 2.8 Transient absorption spectrum of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 recorded after 532 nm laser pulse (pulse width 6 ns) excitation at 1 μs . The inset shows the dependence of the cation radical yield (ΔA at 455 nm) on the relative laser dose. (1 a.u. unit corresponds to 0.7 mJ/pulse)

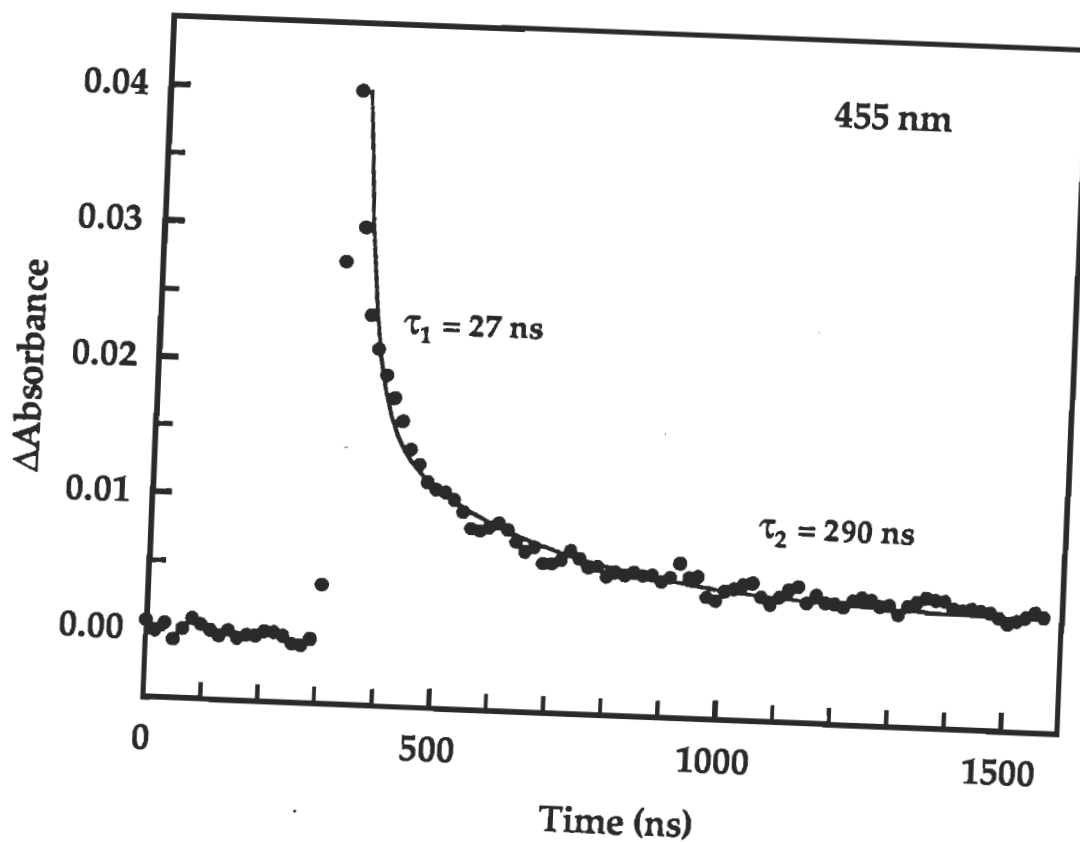


Figure 2.9 Absorption time profile spectrum of an aqueous solution containing 20 μM of Rh and 2 mM SnO_2 recorded after 532 nm laser pulse excitation at 455 nm.

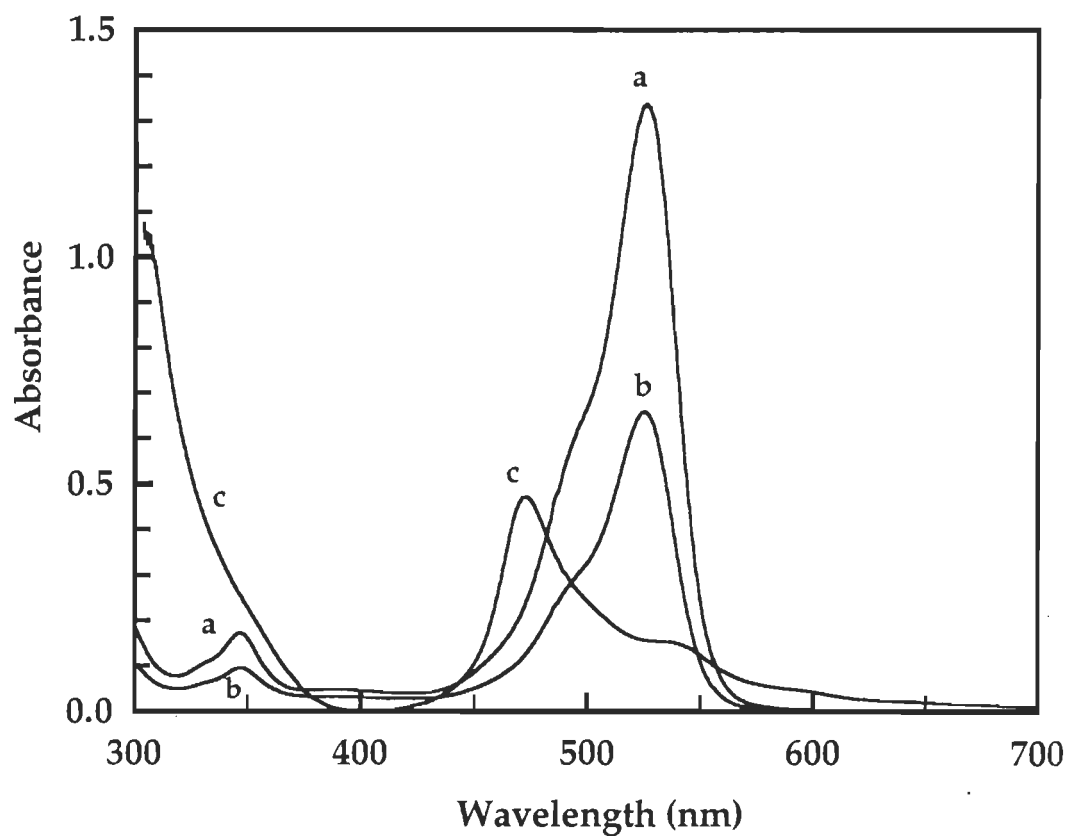


Figure 2.10 Absorption spectra of an aqueous solution of Rh ($14 \mu\text{M}$) during the surface modification of OTE/SnO₂ electrode. The spectra were recorded (a) before and (b) after immersing the electrode in the dye solution. The absorption spectrum of Rh adsorbed on the nanocrystalline SnO₂ film (OTE/SnO₂/(Rh)₂) is shown in spectrum (c).

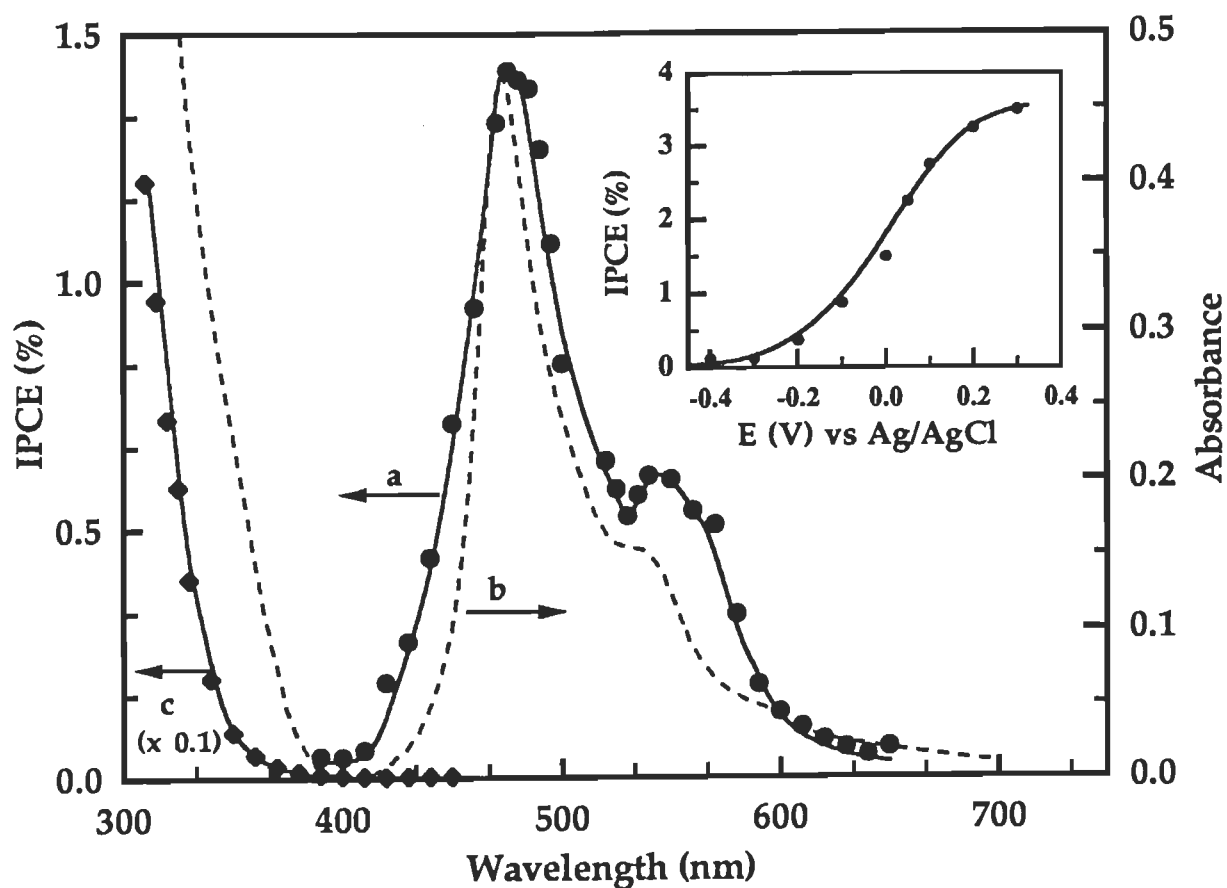


Figure 2.11 (a) Action spectrum and (b) absorption spectrum of OTE/SnO₂/(Rh)₂ electrode. The spectrum (c) shows the photocurrent response of a bare OTE/SnO₂ electrode recorded before dye modification (electrolyte, 0.025 M KI in water, pH ≈ 5, back face illumination, area of illumination 1 cm²). The inset shows the dependence of IPCE at 475 nm on the applied voltage. Platinum wire was used as counter electrode and Ag/AgCl as reference electrode. The difference between the photocurrent measured at different excitation wavelengths and dark current were used to obtain IPCE values as per eq. 8.

CHAPITRE 3

**Role of Iodide in Photoelectrochemical Solar Cells. Electron Transfer
between Iodide Ions and Ruthenium Polypyridyl Complex Anchored on
Nanocrystalline SiO₂ and SnO₂ Films**

publié dans la revue

Journal of Physical Chemistry B.
1998, 102 (25), 4944-4951

Soumis le 13 Février 1998

Accepté le 20 Avril 1998

**Role of Iodide in Photoelectrochemical Solar Cells. Electron Transfer
between Iodide Ions and Ruthenium Polypyridyl Complex Anchored
on Nanocrystalline SiO₂ and SnO₂ Films**

by

Chouhaid Nasr^a and Surat Hotchandani^b

Groupe de Recherche en Énergie et Information Biomoléculaires
Université du Québec à Trois Rivières,
Trois Rivières, PQ, Canada G9A 5H7.

and Prashant V. Kamat^{*c}

Radiation Laboratory, University of Notre Dame
Notre Dame, In 46556

^a (e-mail: nasr@neptune.uqtr.quebec.ca

^b (e-mail: hotchand@neptune.uqtr.quebec.ca

^c (e-mail: pkamat@nd.edu or <http://www.nd.edu/~pkamat>)

* Address correspondence to this author

3.1 Abstract

Nanostructured thin films of SiO_2 and SnO_2 cast on optically transparent electrode were modified with Ruthenium (II) polypyridyl complex, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-COOH})_2^{2+}$, $\text{Ru}(\text{II})$. Kinetic and mechanistic details of interaction between iodide ions and excited $\text{Ru}(\text{II})$, as well as regeneration of the sensitizer by iodide ions, were elucidated using emission spectroscopy and laser flash photolysis. The reaction between excited $\text{Ru}(\text{II})$ and I^- in SiO_2 films which occurred with a rate constant of $1.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ produced low yields of electron transfer products. In the case of SnO_2 films modified with $\text{Ru}(\text{II})$, the charge injection was the dominant process with the production of oxidized sensitizer, $\text{Ru}(\text{III})$. The reaction between $\text{Ru}(\text{III})$ and I^- controls the regeneration of sensitizer in a photochemical solar cells. The oxidation of I^- by $\text{Ru}(\text{III})$ in SnO_2 films as confirmed from the production of $\text{I}_2^{\cdot -}$ occurred with a rate constant of $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

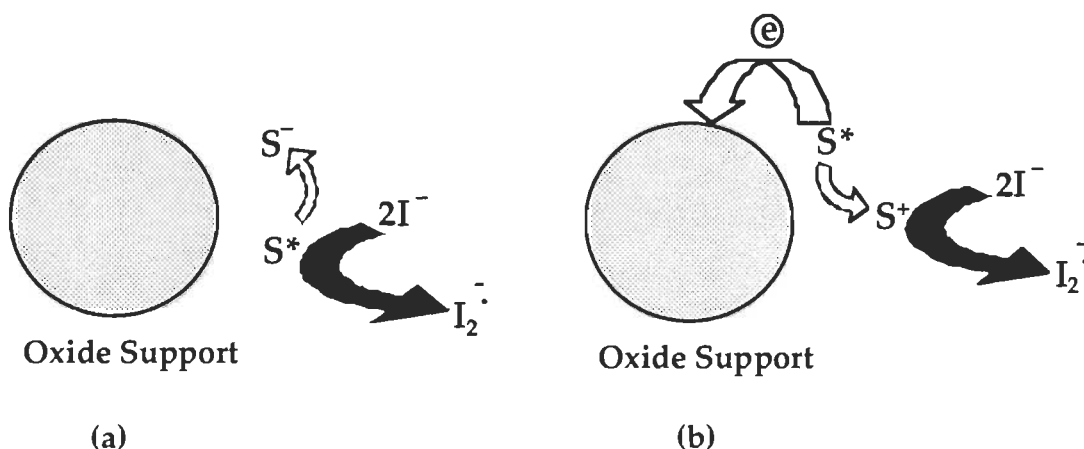
3.2 Introduction

The use of nanostructured thin films of TiO_2 in photochemical solar cells with Ruthenium polypyridyl complex as sensitizer has produced high net power conversion efficiencies up to 10%.¹ A number of researchers in recent years have investigated semiconductor sensitization using Ruthenium(II) polypyridyl complexes as a model sensitizer.¹⁻¹⁵ Recent efforts in various laboratories have focussed on understanding the factors that control the photosensitization of semiconductor nanocrystallites with inorganic^{1,11,12,15-22} and organic²³⁻³² dyes.

In our previous studies we focussed on kinetic aspects of forward and back electron transfer process in dye-modified SnO_2 , TiO_2 and ZnO films.³³⁻³⁷ The energy difference between the conduction band of the semiconductor and oxidation potential of the excited sensitizer drives the excited state charge injection process,^{19,38-40} but the back electron transfer is insensitive to changes in band energies of the semiconductor (e.g., changes in the pH or applied bias potential).^{19,21,22,41} The back electron transfer between the injected electron and oxidized sensitizer often contributes to the lower photoconversion efficiency in organic dye based photoelectrochemical solar cells. This is especially a serious problem in nanocrystalline semiconductor based systems because of the lack of band bending which otherwise would have driven away the injected charge towards the collecting surface. Recently, we proposed the use of a SnO_2/CdS composite semiconductor system for retarding the back electron transfer.³⁷

The use of a redox couple such as I_3^-/I^- is often useful for preventing back electron transfer as it quickly intercepts the oxidized sensitizer with electron

transfer. Such redox couples have been employed in the photosensitized water splitting reactions and photoelectrochemical solar cells.^{13,42,43} The electron transfer between oxidized ruthenium (II) complexes and halide ions have been probed in a number of studies. Of particular interest are the reactions investigated in heterogeneous systems.^{44,45} Electrostatic binding of oxidized halide ion and ion pair formation on the surface of TiO_2 colloids were proposed in these studies.



Scheme 3.1 Reaction pathways with which iodide ions can interact with (a) excited sensitizer (S^*) or (b) oxidized sensitizer (S^+) at the oxide surface. Both these processes generate $\text{I}_2^{\cdot-}$ as the electron transfer product.

In order to compete with the back electron transfer between an oxidized sensitizer and the injected electron it is necessary to employ high concentrations ($> 0.1 \text{ M}$) of redox couple in these systems. Since these redox couples are also capable of interacting with the excited sensitizer, it can create a competing deactivation pathway for the excited sensitizer. The obvious question then would be to what extent such redox couples from solution

quench the excited state of the excited sensitizer. It has been shown earlier that excited $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ with its reduction potential around 0.83 V (vs NHE) readily undergoes one electron oxidation in the presence of a reductant such as an amine^{46,47}, Zn^+ , Co^+ , Cu^{2+} or Eu^{2+} ions⁴⁸⁻⁵⁰. Therefore it is also of interest to see whether such excited state quenching events produce any electron transfer products. In order to probe the interaction of redox couple, I^-/I_3^- , with $\text{Ru}(\text{II})^*$ and $\text{Ru}(\text{III})$, we have chosen nanocrystalline SiO_2 and SnO_2 films as the support material and LiI in acetonitrile as the electrolyte. Since SiO_2 is an inert support it enables us to selectively probe the excited state interaction between $\text{Ru}(\text{II})^*$ and I^- . On the other hand large bandgap semiconductor SnO_2 with its conduction band energy, E_{CB} 0.0 V vs. NHE, (less negative than the oxidation potential of $\text{Ru}(\text{II})^*$) directly participates in the heterogeneous electron transfer with $\text{Ru}(\text{II})^*$ and thus enables us to study the interaction between $\text{Ru}(\text{III})$ and I^- . The results of the transient absorption spectroscopy measurements carried out with $\text{Ru}(\text{II})$ adsorbed on SiO_2 and SnO_2 thin films are discussed in this paper.

3.3 Experimental Section

3.3.1 Materials

Optically transparent electrodes (OTE) were cut from an indium tin oxide coated glass plate (1.3 mm thick, 20 ohms per square) obtained from Donnelly Corporation, Holland, Michigan. SnO_2 colloidal suspension (15% particle diameter 10-15 nm) was obtained from Alfa Chemicals and used without further purification. SiO_2 colloidal suspension (15%, particle diameter 5 nm) was a gift sample from NALCO chemicals. Absorption spectra were recorded with a Milton Roy Spectronic Diode Array spectrophotometer. Emission spectra were recorded with SLM S-8000C spectrofluorimeter.

3.3.2 Preparation of SnO_2 Particulate Films

The synthetic procedure for casting transparent thin film of SnO_2 on an optically transparent electrode has been reported earlier.¹⁵ A small aliquot (usually 0.6 mL) of the diluted SnO_2 colloidal suspension (0.15%) was applied to a conducting surface of $0.8 \times 3 \text{ cm}^2$ of OTE and was dried in air on a warm plate. The SnO_2 colloid-coated glass plates were then annealed at 673 K for 1 h. The thin film semiconductor electrode is referred to as OTE/ SnO_2 . The thickness of the film was $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$. SiO_2 films were also cast on OTE using a similar method.

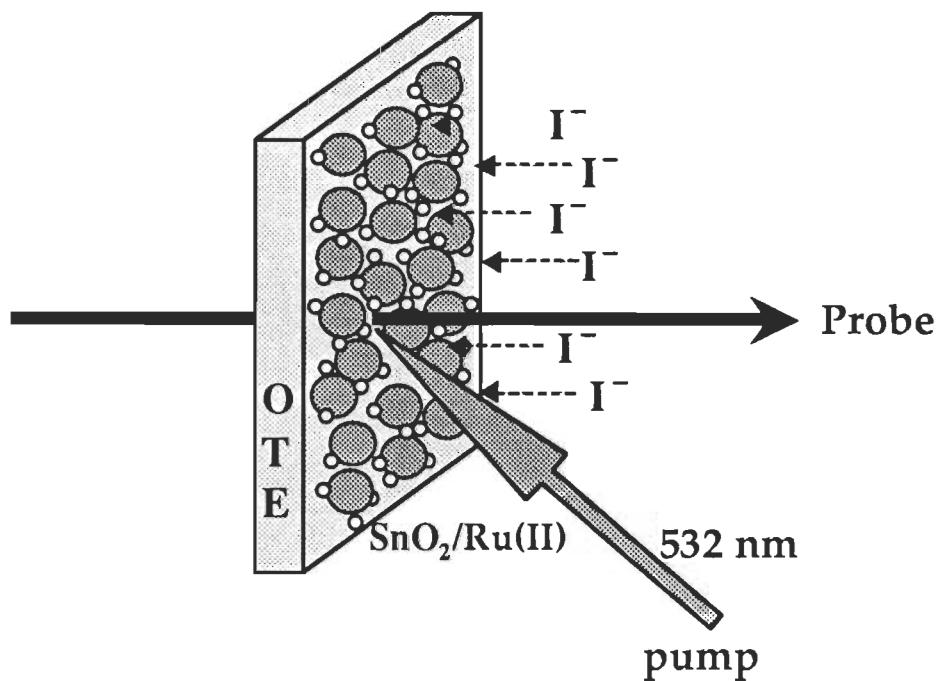
3.3.3 Modification with $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2(2,2'\text{-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid})^{2+}$

We modified the OTE/ SiO_2 and OTE/ SnO_2 electrodes with $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2(2,2'\text{-bipyridine-4,4'-COOH})^{2+}$, Ru(II), by dipping them directly in

an acetonitrile solution containing the Ru(II) complex for a period of 8-10 hours. The electrode was then thoroughly washed with acetonitrile and stored in the dark. The yellow-orange coloration of the nanoporous semiconductor film ($A_{470\text{ nm}} \sim 0.25$) confirmed adsorption of Ru(II) in significant amounts. (These electrodes will be referred as OTE/SiO₂/Ru(II) and OTE/SnO₂/Ru(II) in the following discussion.) All the measurements were carried out in a thin layer cell consisting of a 2 or 5 mm path length quartz cuvette.

3.3.4 Laser Flash Photolysis Experiments

The spectroelectrochemical cell containing the Ru(II) modified electrode was placed in the sample compartment of the nanosecond laser flash photolysis set up.¹⁹ The excitation was carried out in a front face geometry with 532 nm laser pulses from a Quanta-Ray CDR-1 Nd-YAG laser system (~6 ns pulse width, 5 mJ). The pump-probe geometry employed for monitoring the photochemical events of Ru(II) modified SnO₂ film is shown in Scheme 3.2. The photomultiplier output was digitized with a Tektronix 7912 AD programmable digitizer. A typical experiment consisted of a series of 3-6 replicate shots per single measurement. The average signal was processed with an LSI-11 microprocessor interfaced with a VAX computer.⁵¹



Scheme 3.2 Schematic illustration of pump-probe technique used to investigate Ru(II)-modified SnO_2 film that were cast on an optically transparent electrode (OTE). The iodide ions are present in the solution phase.

3.4 Results and Discussion

3.4.1 Absorption Characteristics of Dye-Modified SiO₂ and SnO₂ thin films

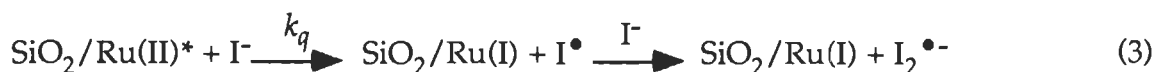
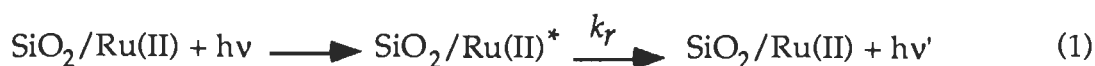
Absorption and emission spectra of OTE/SiO₂/Ru(II) and OTE/SnO₂/Ru(II) are shown in Figure 3.1. Both SiO₂ and SnO₂ themselves do not exhibit any absorption in the visible. However, Ru(II) modified films show significant absorption in the visible with absorption maximum at 470 nm. The high porosity of this film facilitates adsorption of Ru(II) in high localized concentrations. The appearance of a strong absorption band at 470 nm confirms the binding of the sensitizer to the oxide surface. Such a surface modification thus facilitates extension of the photoresponse of semiconductor films such as SnO₂ into the visible.

Ru(II) complex has a strong emission in the red region with a maximum around 630 nm. A nonreactive surface such as SiO₂ does not participate in the deactivation of the excited state and hence we observe its emission behavior to be similar to that in neat solvents. On the other hand SnO₂ nanocrystallites directly interact with the Ru(II) complex and quench the excited state. Nearly 90% decrease in the emission yield is seen when Ru(II) is adsorbed on the SnO₂ surface. As shown earlier such a decrease in the emission yield represents the participation of the excited state in the charge injection process.^{19,20,52,53} From the observed decrease in emission quantum yield one can obtain the maximum limit for the electron injection efficiency of a given semiconductor/dye system. In the present experiments the net electron injection efficiency was greater than 90% for Ru(II) adsorbed on SnO₂ film.

The dye-modified semiconductor thin films exhibit excellent electrochemical and photoelectrochemical activity. The photoelectrochemical properties of dye-modified SnO_2 films prepared from colloidal suspensions are described in our earlier study.^{15,27,30,31,33} An incident photon-to-photocurrent efficiency (IPCE) in the range of 20-25% and a light harvesting efficiency as high as 50% were observed with the dye-modified SnO_2 films. A crucial factor in achieving high power conversion efficiency is the use of a redox couple to regenerate the sensitizer. The redox couple, such as I_3^-/I^- is one of the best available regenerating system that yields optimum performance for photochemical solar cells. In order to investigate the role of regenerative redox couple we have employed a simple iodide system ($\text{I}^-/\text{I}^\bullet$) in the electrolyte. The reactivity of iodide towards Ru(II)^* and Ru(III) is further elucidated by probing the electron transfer products with two different substrates, viz., SiO_2 and SnO_2 .

3.4.2 Quenching of Ru(II)^* by iodide ions

Since Ru(II) adsorbed on SiO_2 film retains its native photophysical properties, one can conveniently investigate the excited state quenching by I^- by incorporating the quencher in the solution phase. Figure 3.2 shows the emission spectra of Ru(II)^* adsorbed on SiO_2 film at different iodide concentrations. Relatively high concentrations of iodide were found to be necessary to observe appreciable quenching of Ru(II)^* emission. Nearly 50% of the emission was quenched at iodide concentrations of 0.038 M. This emission quenching by iodide directly competes with the radiative deactivation of the excited Ru(II)^* and thus likely to generate electron transfer products (reactions 1-3).



We analyzed the emission yield of Ru(II)* (Φ_r) observed at different iodide concentrations using Stern-Volmer equation (equation 4),

$$(\Phi_r^0/\Phi_r) = 1 + k_q\tau_0[\text{I}^-] \quad (4)$$

where Φ_r^0 and τ_0 are the emission yield and lifetime of Ru(II)* in the absence of iodide ions respectively. The ratio of (Φ_r^0/Φ_r) was obtained from the maximum intensity of the emission spectra in the absence (I_0) and presence (I) of iodide. The inset in 3.2 shows the plot of I_0/I versus iodide concentration indicating the validity of Stern-Volmer quenching plot for the iodide quenching reaction (reaction 3). From the slope of this plot we obtain a quenching rate constant of $1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

The quenching of Ru(II)* by I^- was also probed from the emission decay in a nanosecond laser flash photolysis apparatus. More than 90% of Ru(II)* emission on silica exhibits an exponential decay with a lifetime of 225 ns (insert of Figure 3.3). The emission decay at different iodide concentration were monitored at 640 nm and the decay rate constants were evaluated. The bimolecular quenching rate constant for the quenching reaction 3 was determined from the expression $k_{\text{obsd}} = k_0 + k_q[\text{I}^-]$ where k_0 is the intrinsic decay rate constant of Ru(II)*. The value of k_0 as obtained from the intrinsic lifetime

of Ru(II)* on silica was $4.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. The dependence of observed Ru(II)* decay rate constant (k_{obsd}) on the iodide concentration is shown in Figure 3.3. The straight line plot confirms diffusional quenching of Ru(II)* by I⁻. The bimolecular quenching rate constant as obtained from the slope in Figure 3.3 was $0.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and is in good agreement with the quenching rate constant obtained from the Stern-Volmer plot in Figure 3.2. The straight line plot of (I_0/I) versus the iodide concentration (Figure 3.2) also confirms the quenching reaction to be diffusional and ruled out any possibility of ground state complexation between I⁻ and Ru(II).

If indeed the quenching of Ru(II)* by I⁻ involves electron transfer, one would expect to see the formation of electron transfer products in the transient absorption spectrum. Similar electron transfer quenching of excited Ru(II) complexes have been observed earlier with various electron donors.^{46-50,54} The difference absorption spectra of the transients that were recorded in the absence and presence of I⁻ are shown in Figure 3.4. The spectra were recorded 50 ns after 532 nm laser pulse excitation of OTE/SiO₂/Ru(II) film. The difference absorption spectrum recorded in the absence of I⁻ corresponds to the formation of excited state, Ru(II)* with a maximum at 380 nm, a bleaching maximum at 460 nm and an isosbestic point around 397 nm. On the other hand, the spectrum recorded in the presence of I⁻ exhibits a red-shifted absorption maximum corresponding to the formation of $I_2^{\bullet -}$. This transient has a longer lifetime than the excited Ru(II).

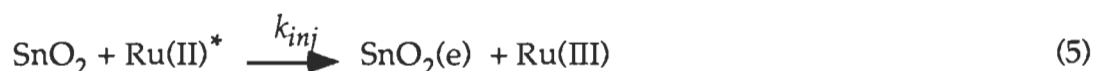
The absorption-time profiles recorded at 380 and 397 nm (Figure 3.5) further confirm the formation of a long-lived transient ($I_2^{\bullet -}$) in the presence of I⁻. Although both Ru(II)* and $I_2^{\bullet -}$ absorb at 380 nm one can distinguish the two

species by observing the species at different times (See for example traces *a* and *b* in Figure 3.5B). The transient absorption recorded in the absence of iodide is short lived ($\tau \sim 250$ ns) and that recorded in the presence of iodide has both short and long-lived components. The formation of $I_2^{\bullet -}$ is pronounced in the trace recorded at 397 nm (Figure 3.5A). Since 397 nm is an isosbestic point for excited $Ru(II)^*$ and ground state $Ru(II)$ we do not expect to see any absorption of $Ru(II)^*$ or bleaching due to depletion of $Ru(II)$. Accordingly, the trace *a* in Figure 3.5A shows no detectable absorption in the absence of I^- . On the other hand, in the presence of I^- we observe a long-lived transient absorption at 397 nm (trace *b* in Figure 3.5A). This confirms the formation of electron transfer product, $I_2^{\bullet -}$ during the iodide quenching of excited $Ru(II)$ adsorbed on SiO_2 . The observation of a transient bleaching at 460 nm with lifetime similar to that of the transient at 397 nm further confirms the formation of $Ru(I)$ during the electron transfer quenching of the excited state (reaction 3).

The results described in these experiments suggest that the iodide ions are capable of interacting with $Ru(II)^*$ at a rate significantly lower than that of diffusion controlled process. But the question that arises is whether this quenching reaction produces electron transfer products, (e.g., $Ru(I)$) that might contribute to the photocurrent generation. We have observed that the electron transfer yield of the quenching of $Ru(II)^*$ by I^- is quite low (quantum yield $< 10\%$)⁵⁵ to make a significant impact in the photocurrent generation. Therefore we can consider the possibility of reduced $Ru(II)$ contributing to the photocurrent generation in photoelectrochemical solar cells to be minimal.

3.4.3 Excited state behavior of Ru(II)-modified Nanocrystalline SnO₂ Film in the presence of iodide ions

As indicated in the previous studies, semiconductors such as SnO₂ directly interact with the excited Ru(II)* and participate in the heterogeneous electron transfer process (reaction 5).



If not scavenged away, the injected electrons slowly react with Ru(III) and regenerate the sensitizer (reaction 6).



The back electron transfer (reaction 6) plays an important role in determining the efficiency of photocurrent generation. In organic dye based systems the fast back electron transfer is usually responsible for the low photocurrent generation efficiency.³⁵ However in the case of Ru(II) sensitizer based systems, the value of k_{ret} is several orders of magnitude smaller than the rate constant for the charge injection process.^{1,19,37,56} Quick regeneration of the sensitizer with a suitable redox couple (e.g., I⁻/I₃⁻) is the preferred pathway in the operation of a photoelectrochemical cell as it can overcome the charge carrier loss due to back electron transfer. Thus a proper choice of a redox couple is important for improving the efficiency of charge collection in the nanocrystalline semiconductor films. In the present experiments, the iodide ions present in the electrolyte participate in the electron transfer reaction with Ru(III) and regenerate the sensitizer (reaction 7).



On a longer time scale, $\text{I}_2^{\bullet-}$ will disproportionate to yield two electron oxidation product I_3^- and I^- (reaction 8).



Of the iodide ion oxidation products, $\text{I}_2^{\bullet-}$ is the only reaction intermediate detectable in our nanosecond laser flash photolysis apparatus. Figure 3.6 shows the transient absorption spectra recorded 100 ns after 532 nm laser pulse excitation of OTE/SnO₂/Ru(II) in the presence and in the absence of iodide ions. The transient spectrum recorded (spectrum *a* in Figure 3.6) in the absence of iodide shows the formation of Ru(III) with a long lived bleaching in the region of 300-500 nm as anticipated from the charge injection process (reaction 5). On the other hand, the transient absorption spectrum (spectrum *b* in Figure 3.6) recorded in the presence of iodide represents chemical events that follow the charge injection process. The electron transfer product, $\text{I}_2^{\bullet-}$ of the sensitizer regeneration step (reactions 7,8) dominates the transient absorption in this case.

The absence of positive absorption at 380 nm in the spectrum *a* (Figure 3.6) indicates that all the excited Ru(II)* has participated in the charge injection process within the timescale of 100 ns. Previous studies have confirmed that the charge injection from excited Ru(II)* into SnO₂ nanocrystallites occurs with 100% quantum efficiency and it is completed within a few nanoseconds.^{19,40,52,57,58} Similarly, heterogeneous electron transfer rate

constants in the range of 10^8 - 10^9 s⁻¹ were also observed for the charge injection from excited polypyridyl complex and TiO₂ particulate systems.^{53,59} Recent femtosecond spectroscopic investigations have demonstrated that the charge injection from an excited sensitizer can occur in the subpicosecond timescale.^{18,60-64} The complexity and the discrepancy of these observations mainly arise from the heterogeneity of the semiconductor surface, nature of sample preparation and extent of sensitizer loading. One such example, of the heterogeneity of the injection sites has been demonstrated by Lu and Xie using farfield emission microscopy.⁶⁵

The transient spectra recorded in the presence of iodide (spectrum *b* in Figure 3.6) shows formation of $I_2^{\bullet-}$, a long lived transient with absorption maximum at 380 nm. At longer times (>1.5 ms) the bleaching arising from Ru(III) formation recovers but the absorption due to $I_2^{\bullet-}$ sustains. The absorption-time profiles recorded at 380 nm (inset of Figure 3.6) highlight this aspect and further confirm the role of iodide as the electron donor to Ru(III).

Possibility also exists for a possible ion pair ($Ru(II)L_3I_2^{\bullet-}$) formation on the SnO₂ surface. Unlike the observation of Fitzmaurice and Frei⁴⁴ we could not observe unusually strong IR absorption band in the 700-800 nm region. Also, the ratio of absorption bands at 380 and 750 nm was ~3.8 and is similar to that of $I_2^{\bullet-}$ in solution.^{66,67} Therefore, we rule out ion pair formation between Ru(II) complex and oxidized halide ion at the semiconductor surface.

3.4.4 Dependence of $I_2^{\bullet-}$ yield on the iodide ion concentration and excitation intensity

It should be noted that the possibility exists for iodide ions to interact with excited $Ru(II)^*$ (reaction 3) in competition with its electron transfer to $Ru(III)$ (reaction 7). The obvious question then would be to what extent the iodide ions quench the excited state (reaction 3) or react with $Ru(III)$ (reaction 7) to yield $I_2^{\bullet-}$. We further looked into this aspect by measuring separately the yield of $I_2^{\bullet-}$ in $Ru(II)$ modified SiO_2 and SnO_2 films. The dependence of $I_2^{\bullet-}$ yield on the concentration of I^- is shown in Figure 3.7. The relative yield of $I_2^{\bullet-}$ was determined from the maximum absorbance at 380 nm. The 532 nm laser excitation conditions were kept same during these measurements. If the excited state quenching (reaction 3) was a major contributing factor we would have seen significant $I_2^{\bullet-}$ formation in $SiO_2/Ru(II)$ films. The observed yield of $I_2^{\bullet-}$ at any given I^- concentration is much higher in the $SnO_2/Ru(II)$ system than that observed in the $SiO_2/Ru(II)$ system. Since charge injection (reaction 5) occurs with a relatively faster rate, there is not enough time for iodide ions to interact with the excited $Ru(II)^*$ when it is adsorbed on the SnO_2 surface. These experiments unequivocally confirm the contribution of excited state quenching by I^- leading to the formation of $I_2^{\bullet-}$ to be negligible in semiconductor/ $Ru(II)$ system.

In the case of $SnO_2/Ru(II)$ system, the back electron transfer between $Ru(III)$ (reaction 6) and the injected electron competes with the sensitizer regeneration process (reaction 7). One can increase the rate of this regeneration step (reaction 7) by increasing the concentration of I^- in the electrolyte. As

evident from Figure 3.7, we observe such an increased yield of $I_2^{\bullet-}$ with increasing I^- . At concentrations greater than *ca.* 0.1 mM, a saturation in the $I_2^{\bullet-}$ yield is seen as most of the Ru(III) formed during the charge injection process is regenerated via reaction 7. Since the quantum yield of Ru(III) production at the SnO_2 interface is nearly unity,^{58,68} we expect the maximum yield of $I_2^{\bullet-}$ also to be close to this value.

Figure 3.8 shows the dependence of $I_2^{\bullet-}$ yield on the incident laser intensity. With increasing laser intensity the yield of $I_2^{\bullet-}$ increased linearly. This linear dependence is indicative of the fact that the production of $I_2^{\bullet-}$ involves a monophotonic process, viz., charge injection process. It may be worth noting that the oxide surfaces often generate radical cation of the sensitizer by promoting biphotonic ionization process.⁶⁹ Similar photoionization of ruthenium(II) tris(bathophenanthroline disulfonate) was observed earlier in colloidal SiO_2 suspensions.⁷⁰ In the present experiments the formation of Ru(III) which is responsible for the oxidation of I^- is a monophotonic process and hence we observe a linear dependence of $I_2^{\bullet-}$ yield on the laser intensity.

3.4.5 Kinetics of Reaction between Ru(III) and I^-

As demonstrated earlier, the suppression of back electron transfer between the injected charge and oxidized sensitizer (reaction 6) is a crucial factor in maximizing the net charge transfer efficiency.^{1,19,35} Efforts have been made to investigate the effect of applied bias and pH on the back electron transfer.^{19,21,22,41,56} The pH dependence of surface adsorbed sensitizer redox potential and intercalation of cations from solution were cited as possible

reasons for the observed insensitivity in the rates of the back electron transfer. Similarly greater recombination losses were encountered in thicker semiconductor films.³⁵ In a recent study,³⁷ we have demonstrated the use of composite semiconductor systems for suppressing the rate of back electron transfer. In order to further evaluate the kinetics of reaction between photochemically generated Ru(III) at the SnO₂ surface and the iodide ions in solution, we probed the recovery of bleaching at 460 and 490 nm.

Absorption-time profiles recorded at different iodide concentrations represent the rate at which the sensitizer (Ru(II)) is regenerated (Figure 3.9A-B). The rate of recovery monitored at both these wavelength increases with increasing concentration of iodide ions. At higher iodide concentrations the bleaching recovers within 0.5 ms. The positive absorption difference in the 460-nm region arising from $I_2^{\bullet-}$ could also be seen in the absorption profile recorded at 460 nm (trace e). It should be noted that the tail absorption of $I_2^{\bullet-}$ extends up to 460 nm.

The choice of a monitoring wavelength is crucial to distinguish the contribution from different species to the transient absorption. In the present experiments, formation of $I_2^{\bullet-}$ and Ru(II) depletion contribute to the absorption in the 350 –500 nm. The apparent recovery of 460 nm trace looks faster because of the formation of $I_2^{\bullet-}$. On the other hand, the recovery traces recorded at 490 nm has negligible contribution from $I_2^{\bullet-}$ and hence they represent the concentration of Ru(III). We have therefore evaluated the kinetics of reaction between Ru(III) and I⁻ by recording the absorption-time traces at 490 nm. The bleaching recovery was analyzed with a stretched exponential fit using Kohlrausch function.⁷¹⁻⁷⁴

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 \exp(-(\tau/\tau_k)^\beta) \quad (9)$$

where β ($0 < \beta < 1$) is a stretching parameter which relates to a distribution of exponential decay times that are serially linked. Such an expression has been successfully applied by several researchers to satisfactorily analyze the multiexponential emission of semiconductors and the recovery of sensitizers on semiconductor and other heterogeneous surfaces.^{40,68,75-78} This function models a system that relaxes with a distribution of exponential decay times whose peak value is close to the characteristic lifetime, τ_k . A typical analysis of the 490 nm recovery trace is shown in Figure 3.10. The solid line shows the kinetic fit using the expression (9). Please note that the recovery trace of Ru (III) at 490 nm was separately recorded over a period of 4 decades and compiled for the determination of the lifetimes. This enabled us to obtain a more reliable fit over entire kinetic trace. Similar analysis was applied to the traces recorded at other iodide concentrations. Average lifetime $\langle \tau_k \rangle$ was determined from the expression^{68,75-78} $\langle \tau_k \rangle = (\tau_k/\beta)\Gamma(\beta^{-1})$ where Γ is the gamma function.

Ford and Rodgers^{68,79} have shown that the stretched exponential reciprocal lifetime ($1/\langle \tau_k \rangle$) can be used analogously to single exponential lifetimes and obtain bimolecular rate constant from their dependence on the quencher concentrations. They reported a bimolecular rate constant for the reaction between Ru(III) polypyridyl complex anchored on Sb-doped SnO₂ colloids and nitroxyl radicals varied from $4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. We followed a similar strategy to determine the rate constant for the regeneration of the sensitizer with I⁻ (reaction 7). The plot of reciprocal lifetime ($1/\langle \tau_k \rangle$) versus the iodide concentration is shown in Figure 3.11. The bimolecular rate

constant obtained for the reaction between Ru(III) and I^- was $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This rate constant is similar to the value ($2\text{-}3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) obtained from the build up of $I_2^{\bullet -}$ in colloidal TiO_2 suspensions.⁴⁴ With reduction potential for Ru(III)/Ru(II) at 1.54 V and $I_2^{\bullet -}/I^-$ at 1.03 V (vs NHE)⁸⁰ we expect sufficiently large driving force for this electron transfer process. Nearly diffusion-limited value obtained in the present case indicates the ability of iodide redox couple to participate in the efficient regeneration of the sensitizer.

Possibility exists for mass transfer limitation of iodide ions within the nanopores of the SnO_2 particulate film. The diffusion of I^- into the nanopores and $I_2^{\bullet -}$ away from the semiconductor surface is likely to encounter the bottlenecks caused by the closely packed nanoparticles. This effect would especially dominate at low iodide concentrations. However, such effects due to mass transfer limitation can be overcome by keeping iodide concentrations sufficiently high. The complete recovery of the sensitizer at high iodide concentrations and nearly diffusion controlled rate constant observed for the regenerative process demonstrate the attractive feature of iodide ions as a regenerative redox couple in dye-sensitizer based photoelectrochemical solar cells.

3.5 Conclusions

We have made a systematic effort to understand the role of iodide in dye-sensitized photoelectrochemical solar cells by considering two separate systems, viz., Ru(II)-modified SiO₂ and SnO₂ films. In the case of Ru(II)* adsorbed on SiO₂ surface we observe a significant quenching of the excited state at concentration levels greater than 0.01 M iodide. The bimolecular rate constant for the quenching of excited Ru(II)* and iodide ($\sim 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is two orders of magnitude less than that of a diffusion controlled process. We observe electron transfer products only at high concentrations of iodide. However, on a semiconductor surface such as SnO₂ the iodide quenching is not able to compete with the charge injection since the latter process is an ultrafast process that occurs on a few fs-ns timescale. We observe formation of I₂^{•-} (resulting from the reaction of Ru(III) and I⁻) even at low concentrations (mM level) of iodide.

Our studies have shown that the regeneration of sensitizer becomes the major act of iodide in the nanocrystalline semiconductor based photoelectrochemical solar cells. This unique feature of two electron redox couple, I⁻/I₃⁻, helps to achieve higher photocurrent generation efficiencies. While high concentration of redox couple in the electrolyte is essential for quick regeneration of the sensitizer, it will also cause enhancement in the rate of diffusional quenching of the excited state. During the pursuit of exploring alternate redox couples one has to bear in mind the possible consequences resulting from their interaction with the excited sensitizer.

3.6 Acknowledgments

The Office of Basic Energy Sciences of the US Department of Energy supported the work described herein. This is contribution No. 4032 from the Notre Dame Radiation Laboratory. CN and SH also acknowledge the support of Natural Sciences and Engineering Council of Canada.

3.7 References

- (1) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry, B. R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- (2) Memming, R. Z. *Physikalische Chem., N.F.* **1975**, *98*, 303.
- (3) Clark, W. D. K.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4676.
- (4) Hamnett, A.; Dare, E. M. P.; Wright, R. D.; Seddon, K. R.; Goodenough, J. B. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3280.
- (5) Ghosh, P. K.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5543.
- (6) Dare, E. M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Faraday Discuss. Chem. Soc* **1980**, *98*.
- (7) Breddels, P. A.; Blasse, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 676.
- (8) Krishnan, M.; Zhang, X.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7371.
- (9) Dabestani, R.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T. E.; Webber, S. E.; White, J. M. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1872.
- (10) Umapathy, S.; Hester, R. E. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* **1990**, *102*, 613.
- (11) O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature (London)* **1991**, *353*, 737.
- (12) Meyer, G. J.; Searson, P. C. *Interface* **1993**, 23.

- (13) Kim, Y. I.; Atherton, S. J.; Brigham, E. S.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11802.
- (14) Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Indelli, T.; Scandola, F. *Solar Energy Mater.* **1994**, *32*, 229.
- (15) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133.
- (16) Cao, F.; Oskam, G.; Meyer, G. J.; Searson, P. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17021.
- (17) Heimer, T. A.; Meyer, G. J. *J. Lumin.* **1996**, *70*, 468.
- (18) Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Graetzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056.
- (19) Kamat, P. V.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4900.
- (20) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 4637.
- (21) Yan, S. G.; Hupp, J. T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1493.
- (22) Zaban, A.; Ferrere, S.; Sprague, J.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101B*, 55.
- (23) Kietzmann, R.; Ehret, A.; Spitler, M.; Willig, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1930.
- (24) Willig, F.; Keitzmann, R.; Schwarzburg, K. In *Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Tian, Z. W.,

- Cao, Y., Eds.; International Academic Publishers: Beijing, China, 1993; pp 129.
- (25) Trosken, B.; Willig, F.; Schwarzburg, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5152.
- (26) Burfeindt, B.; Hannappel, T.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16463.
- (27) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Carpentier, R.; Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5444.
- (28) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 320.
- (29) Hotchandani, S.; Das, S.; Thomas, K. G.; George, M. V.; Kamat, P. V. *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 927.
- (30) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 835.
- (31) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V.; Das, S.; George Thomas, K.; George, M. V. *Langmuir* **1995**, *11*, 1777.
- (32) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490.
- (33) Nasr, C.; Liu, D.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11054.
- (34) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 965.
- (35) Liu, D.; Fessenden, R. W.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101B*, 2583.

- (36) Liu, D.; Kamat, P. V.; George Thomas, K.; Thomas, K. J.; Das, S.; George, M. V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6404.
- (37) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kim, W. Y.; Schmehl, R. H.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7480.
- (38) Gerischer, H.; Willig, F. *Top. Curr. Chem.* **1976**, *61*, 31.
- (39) Ryan, M. A.; Spitler, M. T. *J. Imaging Sci* **1989**, *33*, 46.
- (40) Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12902.
- (41) Yan, S. G.; Hupp, J. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6867.
- (42) Dressick, W. J.; Meyer, T. J.; Durham, B.; Rillema, D. P. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3451.
- (43) Saupe, G. B.; Mallouk, T. E.; Kim, W.; Schmehl, R. H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2508.
- (44) Fitzmaurice, D. J.; Frei, H. *Langmuir* **1991**, *7*, 1129.
- (45) Rabani, J.; Hashimoto, K.; Liu, Z. F.; Fujishima, A. *Langmuir* **1993**, *9*, 818.
- (46) Baggott, J. E. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5223.
- (47) Kitamura, N.; Kim, H.-B.; Okano, S.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5750.
- (48) Baxendale, J. H.; Fiti, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1995.
- (49) Creutz, C.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6384.

- (50) Meisel, D.; Matheson, M. S.; Mulac, W. A.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1449.
- (51) Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2330.
- (52) Vinodgopal, K.; Hua, X.; Dahlgren, R. L.; Lappin, A. G.; Patterson, L. K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10883.
- (53) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5741.
- (54) Demas, J. N.; Addington, J. W. *J. Phys. Chem.* **1976**, *98*, 5800.
- (55) The quantum yield was measured from the tail absorbance at 380 nm ($\epsilon=9400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) and using excited Ru(II) as the actinometry standard. The laser flash photolysis experiments were performed in the presence and absence of iodide.
- (56) O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Graetzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720.
- (57) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7415.
- (58) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3822.
- (59) Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Kajiwara, T.; Sakata, T. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4636.
- (60) Hannappel, T.; Burfeindt, B.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6799.

- (61) Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Graetzel, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577.
- (62) Martini, I.; Hartland, G.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101B*, 4826.
- (63) Martini, I.; Hodak, J.; Hartland, G.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8064.
- (64) Murakoshi, K.; Yanagida, S.; Capel, M.; Castner, E. W. ACS Symposium, nanostructured Materials: Clusters, Composites and Thin Films, 1997.
- (65) Lu, H. P.; Xie, X. S. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2753.
- (66) Devonshire, R.; Weiss, J. J. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3815.
- (67) Hug, G. L. "Optical spectra of nonmetallic inorganic transient species in aqueous solution," National Bureau of Standards (NIST), 1981.
- (68) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 930.
- (69) Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267.
- (70) Kamat, P. V.; Ford, W. E. *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 159.
- (71) Richert, R. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 534.
- (72) Plonka, A. *Time dependent reactivity of species in condensed media*; Springer-Verlag: New York, 1986.
- (73) Siebrand, W.; Wildman, T. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 238.
- (74) Klafter, J.; Shlesinger, M. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 848.

- (75) Linsey, C. P.; Patterson, G. D. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3348.
- (76) Leung, L. K.; Komplin, N. J.; Ellis, A. B.; Tabatabaie, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5918.
- (77) Meyer, T. J.; Meyer, G. J.; Pfennig, B. W.; Schoonover, J. R.; Timpson, C. J.; Wall, J. F.; Kobusch, C.; Chen, X.; Peek, B. M.; Wall, C. G.; Ou, W.; Erickson, B. W.; Bigozzi, C. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3952.
- (78) Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14742.
- (79) Ford, W. E.; Wessels, J. M.; Rodgers, M. A. J. *Personal communication* **1997**.
- (80) Henglein, A. *Radiat. Phys. Chem.* **1981**, *15*, 151.

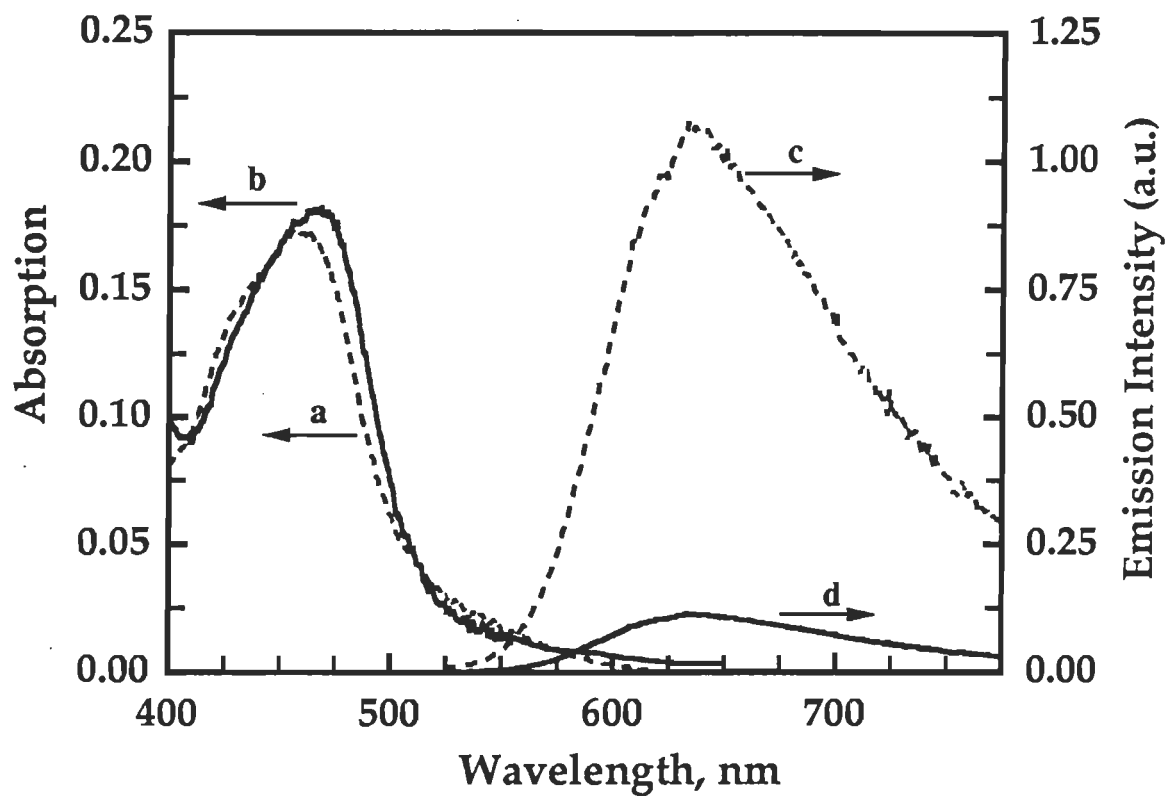


Figure 3.1 Absorption spectra (a and b) and their corresponding emission spectra (c and d) of OTE/SiO₂/Ru and OTE/SnO₂/Ru electrodes respectively. The emission spectra were recorded after a 460 nm excitation in a front face geometry and were corrected for instrument response. The electrodes were immersed in an acetonitrile solution and placed in a three-compartment cell.

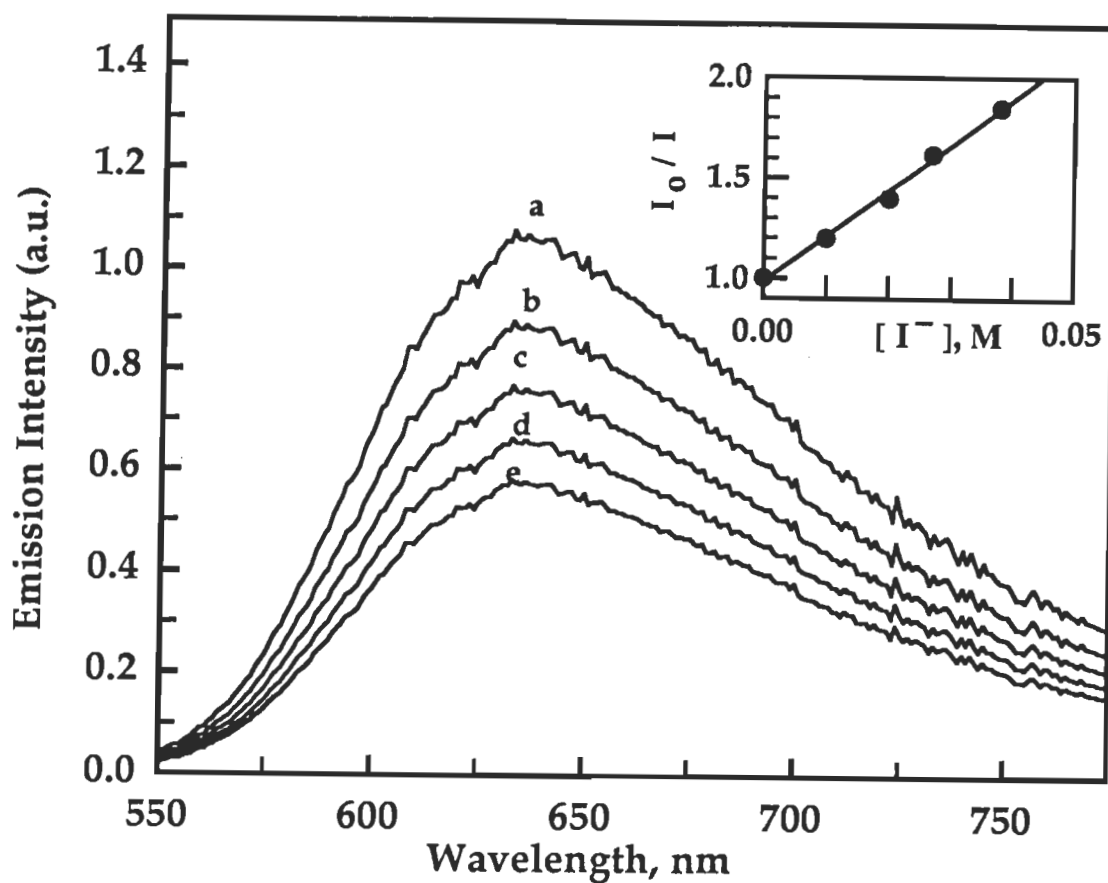


Figure 3.2 Emission spectra of OTE/SiO₂/Ru electrode in acetonitrile solution of LiI: (a) 0, (b) 0.01 (c) 0.02, (d) 0.027 and (e) 0.038 M. Excitation was 460 nm. The inset shows the dependence of I_0/I on the concentration of LiI.

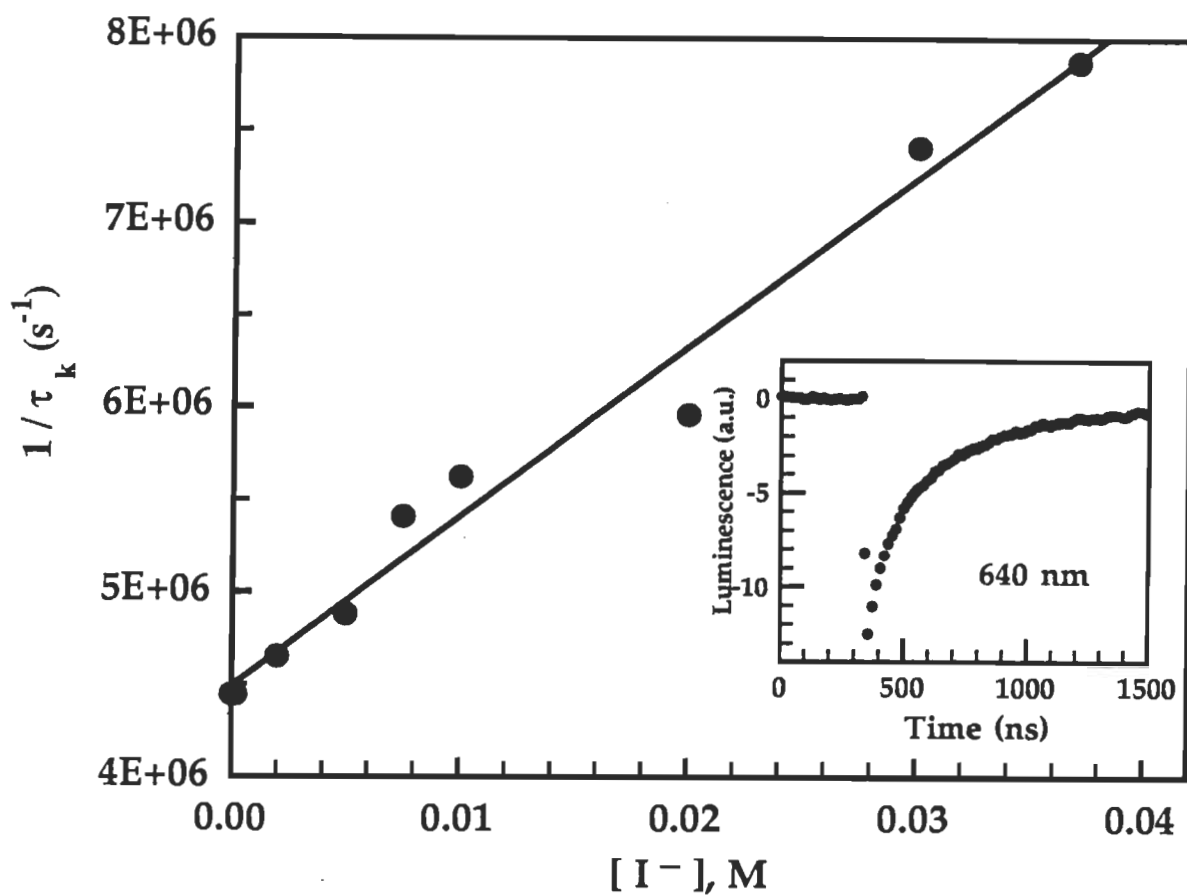


Figure 3.3 Graph of the reciprocal of the lifetime τ_r of OTE/SiO₂/Ru electrode versus the concentration of LiI in the acetonitrile solution. The inset shows a typical trace for the time-resolved luminescence at 640 nm.

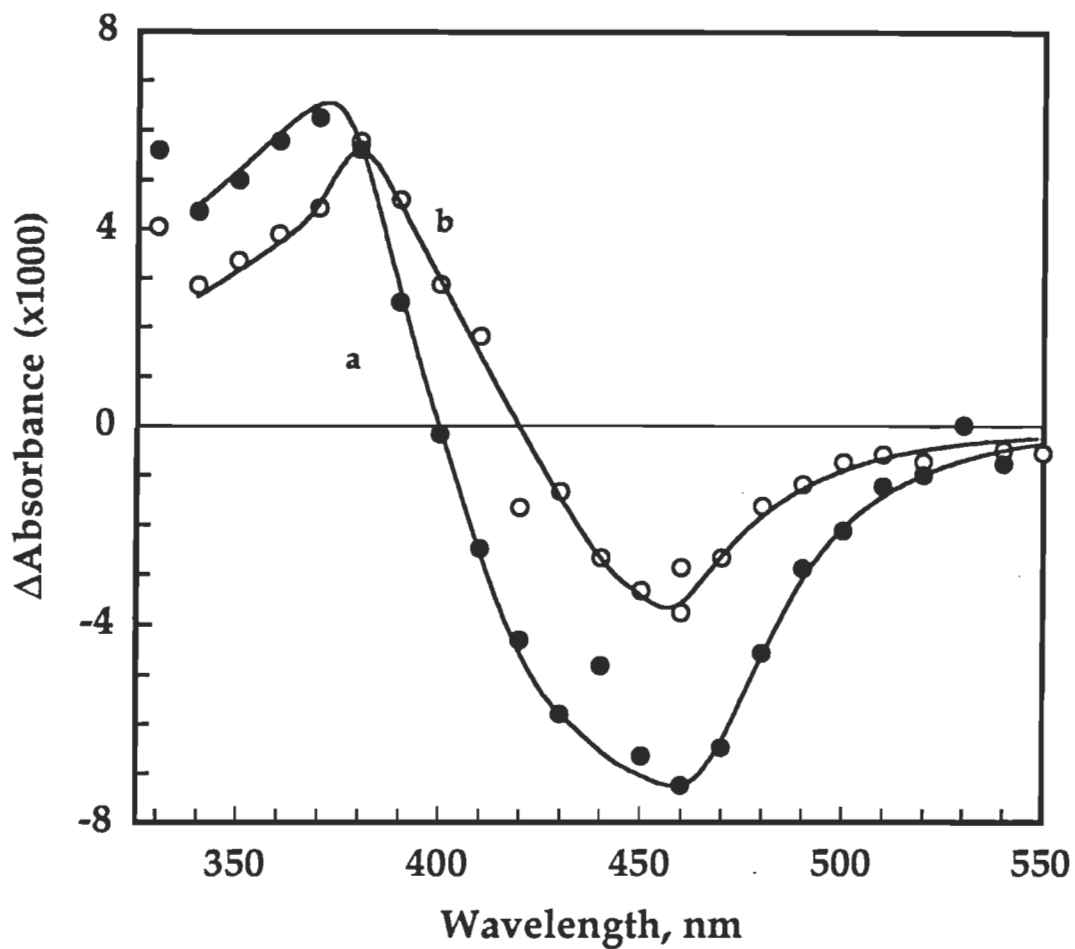


Figure 3.4 Transient absorption spectra of OTE/SiO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0 and (b) 0.2 M. The spectra were recorded in a front face geometry and recorded after a 532 nm laser pulse (pulse width 6ns) at 50 ns.

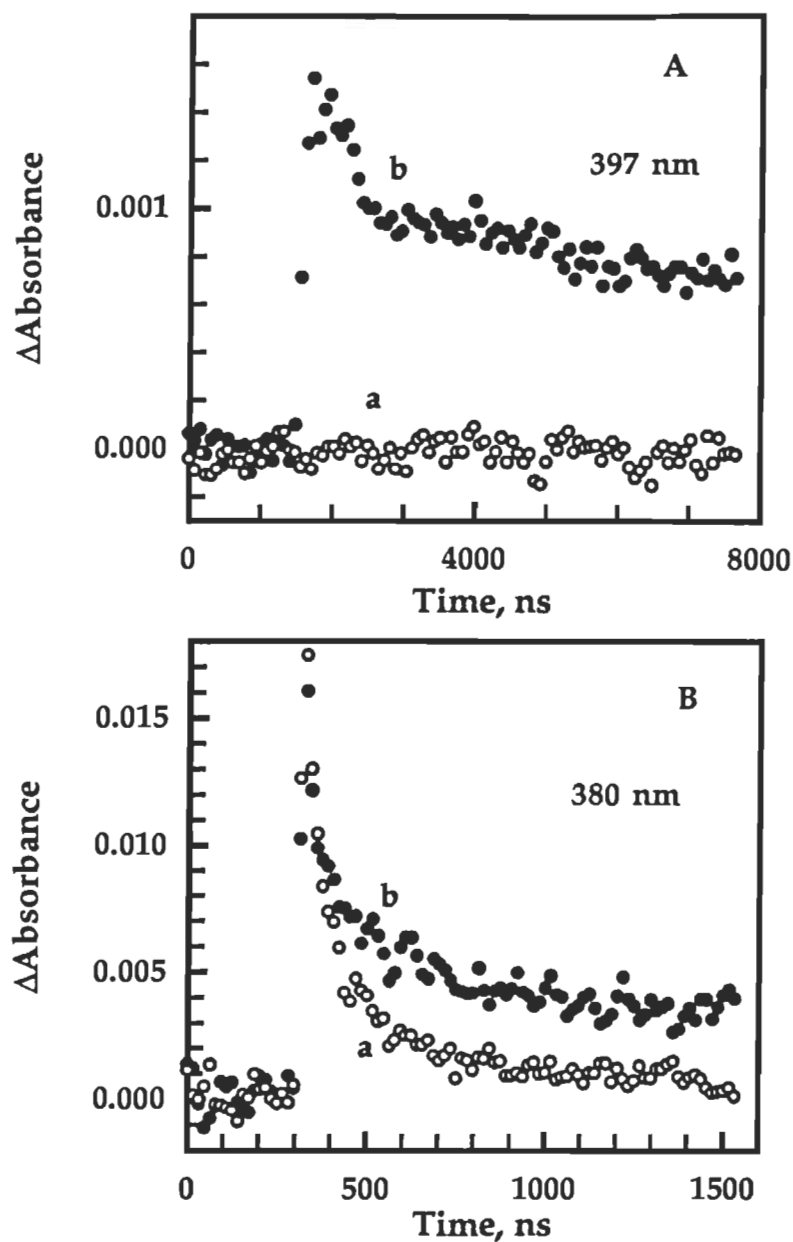


Figure 3.5 Absorption time profiles spectra recorded following 532 nm laser pulse excitation of OTE/SiO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0 and (b) 0.2 M at (A) 397 nm and (B) 380 nm.

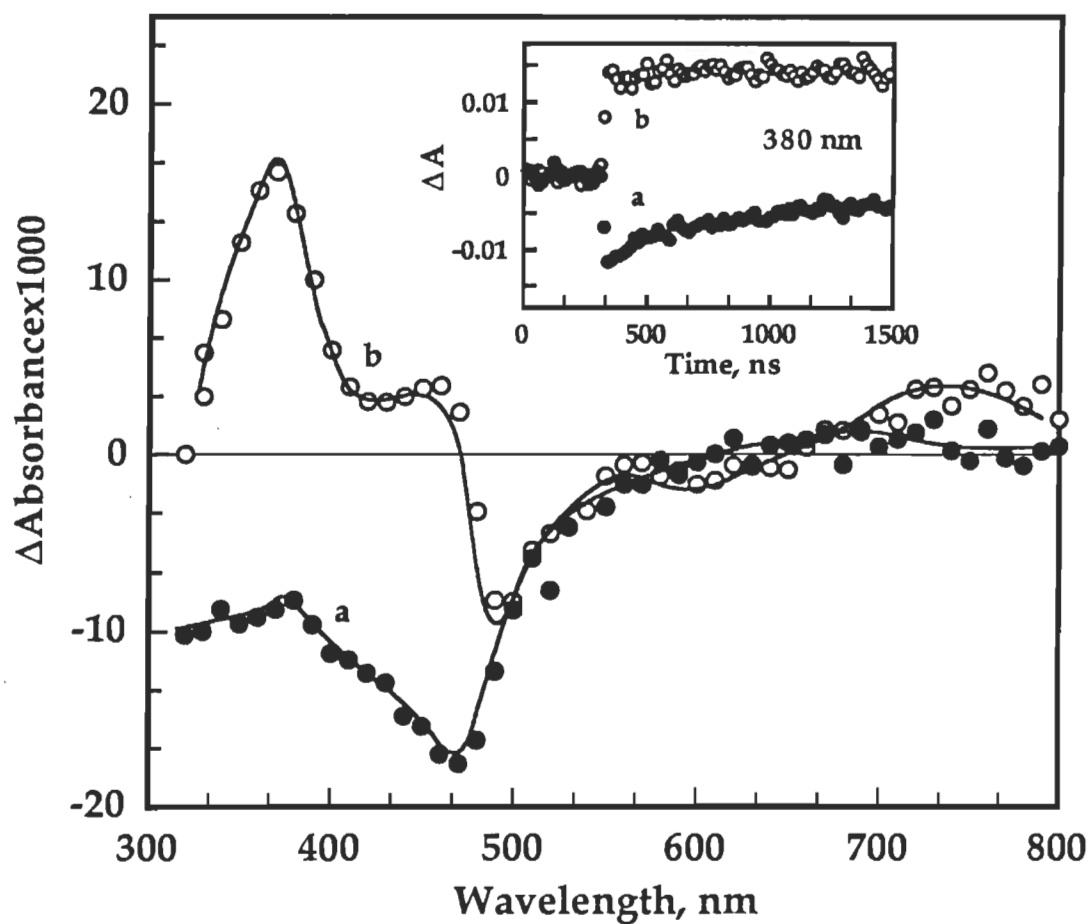


Figure 3.6 Transient absorption spectra of OTE/SnO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0 and (b) 0.2 M. The spectra were recorded in a front face geometry and recorded after a 532 nm laser pulse (pulse width 6ns) at 100 ns. The inset shows the absorption time profile spectra at 380 nm with the same concentration of LiI.

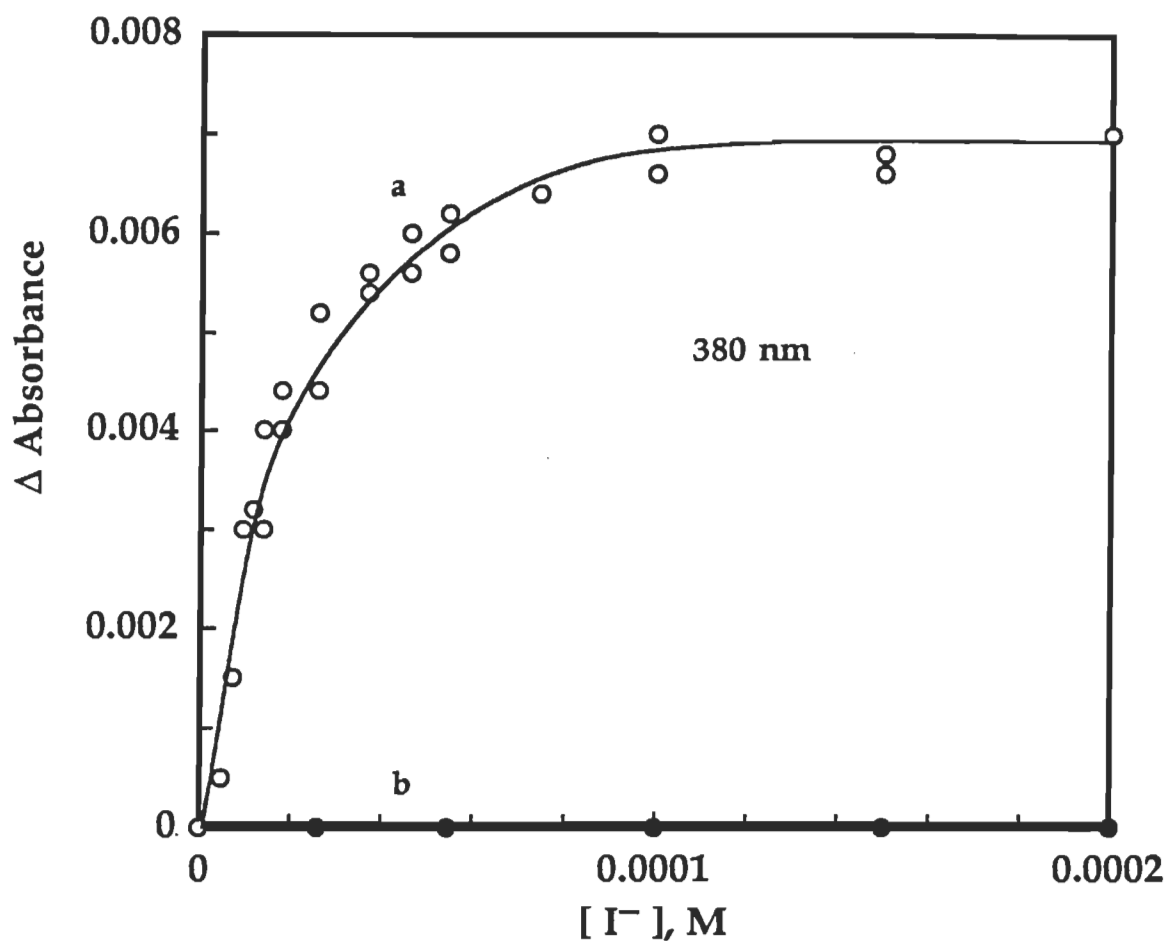


Figure 3.7 Dependence of the production of I₂⁻ with (a) OTE/SnO₂/Ru and (b) OTE/SiO₂/Ru electrodes in contact with 0.2 M LiI in acetonitrile. The maximum absorbance at 380 nm was monitored following a 532-nm laser excitation of the electrodes in a front face geometry.

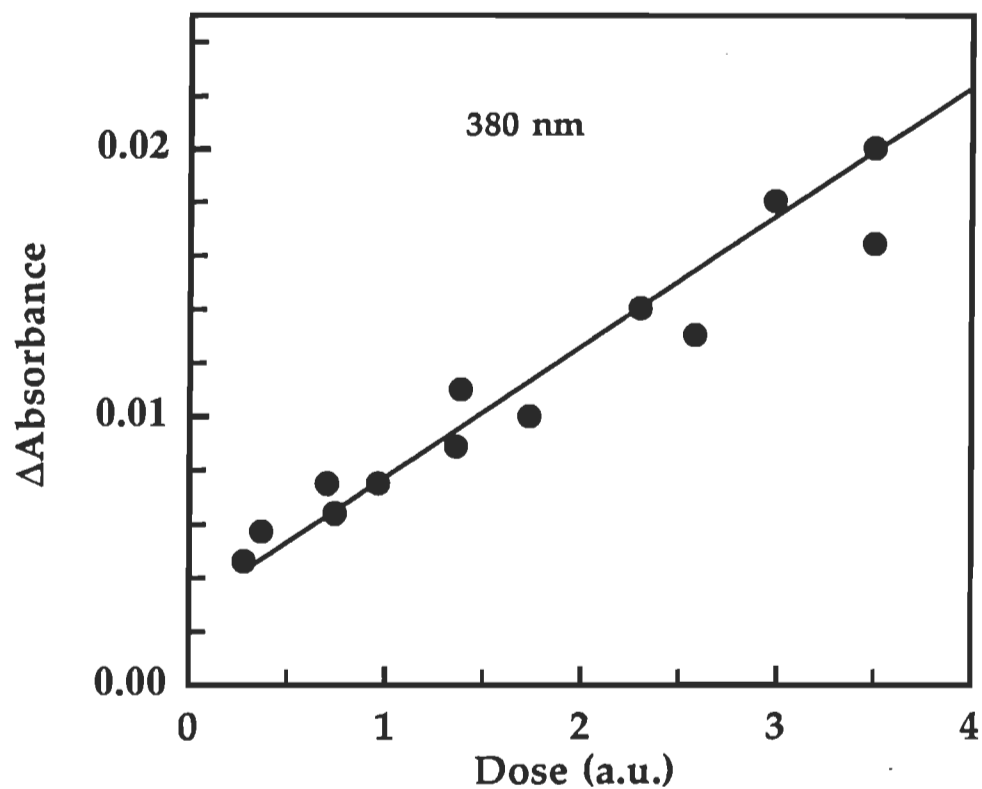


Figure 3.8 Dependence of $\text{I}_2^{\bullet-}$ yield on the incident laser intensity. The maximum absorbance at 380 nm was monitored following a 532 nm laser excitation of the electrodes in a front face geometry (Electrolyte: 0.2 M LiI).

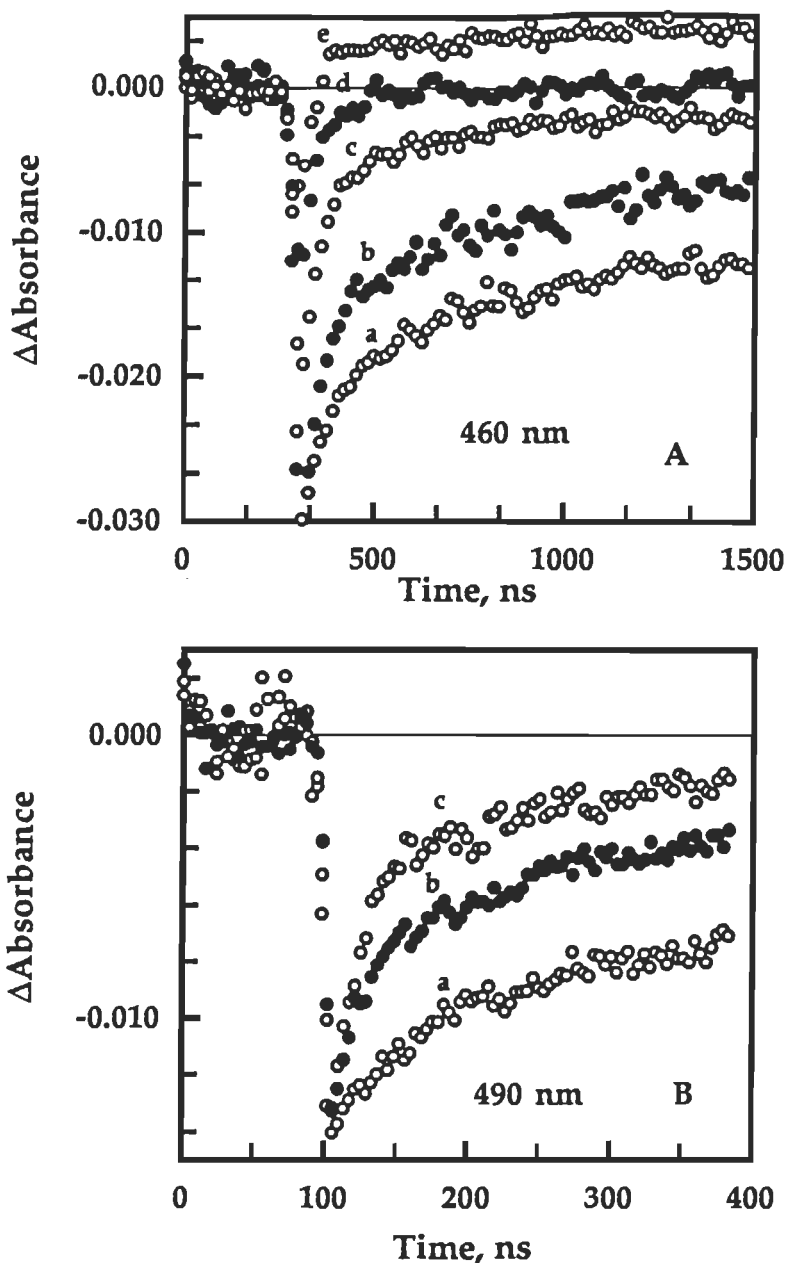


Figure 3.9 (A) Absorption time profiles spectra at 460 nm recorded following 532 nm laser pulse excitation of OTE/SnO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0, (b) 1.4×10^{-5} , (c) 2.2×10^{-5} , (d) 5.45×10^{-5} and (e) 5×10^{-4} M. (B) Absorption time profiles spectra at 490 nm recorded following 532 nm laser pulse excitation of OTE/SnO₂/Ru in acetonitrile solution of LiI: (a) 0, (b) 5×10^{-4} , and (c) 10^{-3} M.

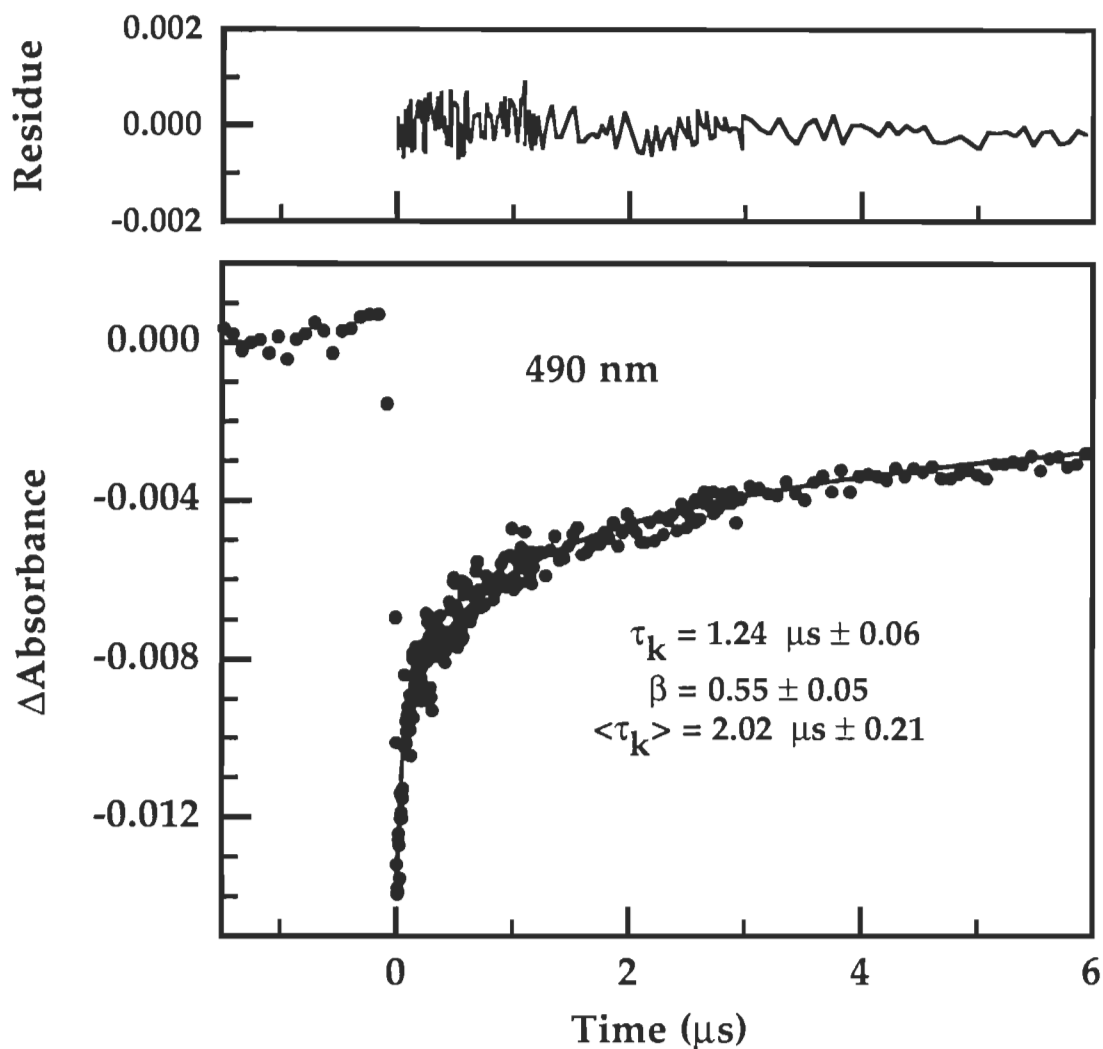


Figure 3.10 Kinetic analysis of Ru(II) recovery in the experiment described in Figure 3.9B (curve a). The solid line shows the kinetic fit using expression (9) (Please note that the recovery traces recorded at four different time scales were merged to obtain an even spread of data points.) The residue of the kinetic fit is also shown.

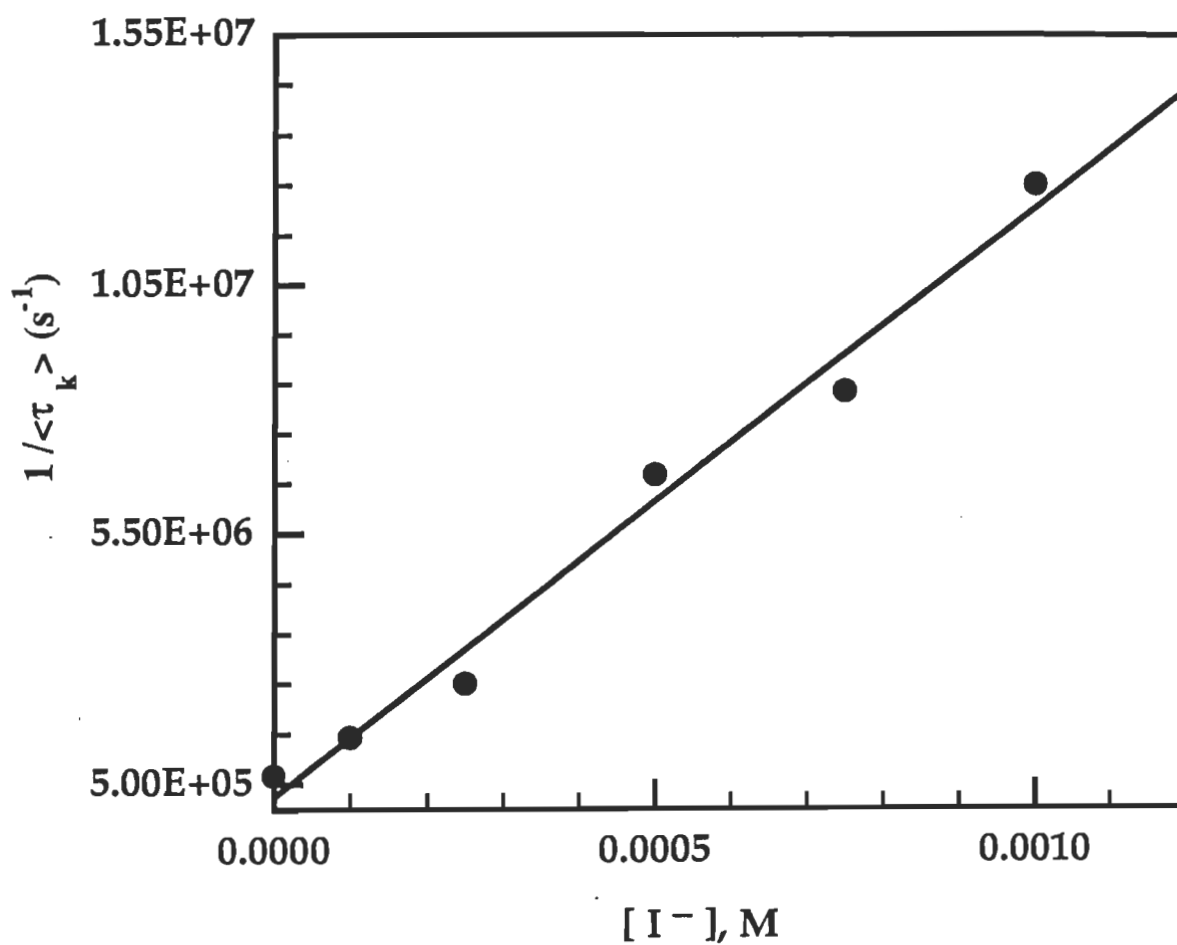


Figure 3.11 Dependence of the rate constant of Ru(II) recovery, $1/\langle \tau_k \rangle$, of OTE/SnO₂/Ru electrode versus the concentration of LiI in the acetonitrile solution.

CHAPITRE 4

Photoelectrochemistry of Composite Semiconductor Thin Films. Photosensitization of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled System with a Ruthenium Polypyridyl Complex

publié dans la revue

Journal of Physical Chemistry B.
1998, 102, 10047-10056

Soumis le 07 Juillet 1998
Accepté le 28 septembre 1998

**Photoelectrochemistry of Composite Semiconductor Thin Films.
Photosensitization of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled System with a
Ruthenium Polypyridyl Complex**

by

Chouhaid Nasr

(nasr@uqtr.quebec.ca)

Groupe de Recherche en Énergie et Information Biomoléculaires
Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500
Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

Prashant V. Kamat

(pkamat@nd.edu)

Radiation Laboratory, University of Notre Dame
Notre Dame, Indiana, 46556, USA.

and Surat Hotchandani*

(hotchand@uqtr.quebec.ca)

Groupe de Recherche en Énergie et Information Biomoléculaires
Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500
Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada.

* To whom correspondence should be addressed

4.1 Abstract

In an effort to suppress charge recombination in nanoporous dye sensitized photoelectrochemical (DSPE) solar cells, nanocrystalline coupled semiconductor electrodes of the type OTE/SnO₂/TiO₂ have been prepared, and their photosensitization with a ruthenium polypyridyl complex, Ru(II), has been carried out. (OTE is an optically transparent electrode). Improved photoresponse, i.e., higher incident photon to current conversion efficiency (IPCE), higher photovoltage, lower back electron transfer rate, k_r , and similar front- and back- face action spectra in coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system compared to those for simple OTE/SnO₂/Ru(II) and OTE/TiO₂/Ru(II) ones emphasize the potential of coupled electrode in bringing about an efficient charge separation in nanocrystalline DSPE cells. A negligible photocurrent in a reverse composite OTE/TiO₂/SnO₂/Ru(II) system underscores the importance of the proper placement of the energy levels of individual semiconductor components in the coupled system for vectorial electron transfer to ameliorate charge separation.

The results of the variation of IPCE in coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system, where IPCE initially increases but later decreases as the thickness of the TiO₂ film further increases, suggest an interplay between the forces of charge separation and charge recombination. The increase of IPCE is, of course, due to the better charge separation ability of the coupled system while the decrease points to the increased charge recombination losses. Similar arguments have also been put forth to explain the behavior of back electron transfer rate with the thickness of TiO₂ film in the coupled system.

4.2 Introduction

Photoelectrochemical solar cells based on the photosensitization of thin semiconductor films with inorganic¹⁻⁷ and organic dyes⁸⁻¹³ have regained a considerable interest after Grätzel and co-workers reported a power conversion efficiency of as high as 11-15% in diffuse daylight for a solar cell based on a ruthenium complex adsorbed on highly porous nanocrystalline TiO₂ films⁴. The key elements of their cell are the large surface area and high porosity of the nanocrystalline semiconductor films. As a result, these films enhance the light-harvesting capability of the pigment adsorbed on them and also allow the penetration of the electrolyte right up to the supporting electrode that aids in charge separation process, thus leading to a high power conversion efficiency of the cell (for reviews please refer to Lampert¹⁴, Kamat¹⁵ and Hagfeldt and Grätzel¹⁶).

A rather unusual feature of these nanocrystalline films based solar cells, however, is the lack of the depletion layer at the semiconductor/electrolyte interface¹⁷⁻²⁰. As a result, the back electron transfer, i.e., the charge recombination between the electrons injected in the conduction band of the semiconductor and the oxidized sensitizer still remains one of the major limiting factors to the efficiency of the cells. The use of redox couple in the electrolyte does prevent the back electron transfer to some extent as it quickly donates its electron to oxidized sensitizer to regenerate the original sensitizer. The charge recombination can further be slowed down by the application of an external bias, however, for commercial and practical viability of solar energy conversion, such a configuration is less appealing and undesirable.

A simple and elegant approach to suppress the back electron transfer is to produce a long-distance charge separated state, with electrons and holes at sites far from each other, through the use of coupled, i.e., the combination of two or more semiconductors with appropriate energy levels.²¹⁻²⁴ In these coupled systems, for instance, ZnO/CdS, the energy levels of the semiconductors are such that the electrons photogenerated or injected in CdS are quickly transferred to the lower lying conduction band of ZnO²¹. As a result, the electrons and holes are physically separated, thus reducing the possibility of back electron transfer and suppressing the wasteful charge recombination.

Various studies from our laboratory and elsewhere have shown an improved photocurrent generation in nanocrystalline coupled semiconductor films of TiO₂/CdS²⁵⁻²⁷, ZnO/CdS²¹, TiO₂/CdSe²⁸ and SnO₂/CdSe.²⁹ Vogel *et al.*³⁰ have recently reported a photoelectrochemical study of several semiconductor systems obtained by coupling large bandgap semiconductors TiO₂, Nb₂O₅, ZnO, TiO₂, SnO₂ with small bandgap semiconductors CdS, Bi₂S₃, Ag₂S, and PbS. A better charge separation in the coupled systems is the result of fast electron transfer process between the two semiconductors. We have shown that the charge injection process in ZnO/CdS system occurs within the pulse duration of the laser (20ps)²¹. A recent study by Evans *et al.*³¹ has indicated that the inter-particle electron transfer in the coupled TiO₂/CdS system has a time constant of 2 ps.

With the dye or sensitizer adsorbed on such a coupled system, e.g., ZnO/CdS, the photogenerated electrons in the dye rapidly find their way to the lower lying conduction band of ZnO while holes remain on dye, farther from

the electrons³². The increased photocurrent generation in chlorophyll a (Chl a) deposited on ZnO/CdS coupled electrode compared to that with Chl a adsorbed on ZnO alone lends support to the enhanced charge separation with coupled system³². Vinodgopal *et al.* also reported a 10 times enhancement in the photocatalytic degradation rates of several textile azo dyes, as a result of better charge separation, using an SnO₂/TiO₂ composite systems.³³ Various other composite systems such as TiO₂/CdS, TiO₂/WO₃, TiO₂/MnO₂, TiO₂/SiO₂, and TiO₂/ZrO₂ have also been found useful in enhancing the rates of photocatalytic degradation processes.³³⁻⁴⁰

In a more recent work⁴¹, we reported a detailed study to highlight the usefulness of a composite SnO₂/CdS electrode in dye sensitization experiments with a ruthenium polypyridyl complex, hereafter abbreviated as Ru(II). A higher photoconversion efficiency and a lower back electron transfer rate were, indeed, observed with Ru(II) adsorbed on coupled OTE/SnO₂/CdS electrode, i.e., the system OTE/SnO₂/CdS/Ru(II), compared to OTE/SnO₂/Ru(II) one in which Ru(II) was deposited on simple OTE/SnO₂ electrode. (OTE is an optically transparent electrode on which various components are sequentially deposited from left to right, the details are in experimental section). These results were ascribed to the better charge separation ability of the coupled electrode.

From scientific standpoint and to further prove our point with regard to the better charge separation with the coupled electrode, it would have been instructive to demonstrate that the coupled system OTE/SnO₂/CdS/Ru(II) also fared better than OTE/CdS/Ru(II) and OTE/CdS/SnO₂/Ru(II) systems in which Ru(II) was, respectively, deposited on simple OTE/CdS electrode and reverse coupled OTE/CdS/SnO₂ electrodes. In the latter, the energy levels of the two

semiconductors, constituting the coupled electrode, are in reverse and unfavorable order for electron transfer. This, however, was not possible as good nanocrystalline OTE/CdS electrodes by depositing nanometer-sized CdS colloidal particles directly on bare OTE could not be prepared. Due to this difficulty encountered, the reverse coupled OTE/CdS/SnO₂ electrodes (semiconductors with energy levels in reverse order) could also not be prepared. Furthermore, conduction band, E_{CB} , of CdS (~ -0.8 V vs NHE) and the oxidation potential, E^0 , of excited Ru(II) ~ -0.75 V vs NHE⁴¹, are very close to each other, thus providing virtually zero or no driving force for photoinduced electron transfer from excited Ru(II), Ru(II)*, to CdS. Consequently, the full impact of the coupled SnO₂/CdS electrode in improving charge separation in Ru(II) might not have been realized.

We, therefore, decided to extend the above work by replacing CdS with TiO₂, i.e., to fabricate the coupled systems of SnO₂ and TiO₂ nanocrystalline films, and study their photosensitization with Ru(II). It should be noted that E_{CB} of TiO₂ (-0.5 V vs NHE)⁴² is decidedly lower in energy than the E^0 of Ru(II)* but is, at the same time, definitely superior in energy to E_{CB} of SnO₂ (0 V vs NHE)⁴¹, thereby rendering the flow of electrons from Ru(II)* to TiO₂ to SnO₂ a barrierless process. Moreover, since TiO₂ particles could easily be deposited on OTE, the assembly of simple OTE/TiO₂ and reverse coupled OTE/TiO₂/SnO₂ electrodes posed no problems. The utility of the reverse composite OTE/TiO₂/SnO₂ electrode, with conduction band of TiO₂ being at higher energy than that of SnO₂, is that it will provide a testing ground for the crucial criterion of proper positioning of the energy levels of individual semiconductors in coupled system for efficient electron transfer.

A preliminary account of the sensitization of coupled $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ electrodes with Ru(II) has recently been reported⁴³. However, these electrodes were prepared from the mixture of colloidal SnO_2 solution and a slurry of TiO_2 powder (Degussa P25), and, as a result, the SnO_2 and TiO_2 particles were rather randomly distributed on the electrode. In the present study, TiO_2 employed is also in colloidal solution form, and the electrodes have been prepared by sequentially depositing the individual nanocrystalline films of SnO_2 and TiO_2 on OTE in particular and specific order. Further, the thickness of semiconductor films has also been varied to examine its effect on the photocurrent generation and back electron transfer processes. We present in this paper a detailed study of photoelectrochemical and time resolved flash photolysis experiments of various Ru(II) modified electrodes, i.e., the systems $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$, $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ and $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ to illustrate the beneficial role of coupled semiconductor system in charge separation and improving the performance of dye sensitized photoelectrochemical (DSPE) solar cells.

4.3 Experimental section

4.3.1 Materials

Optically transparent electrodes (OTE) were cut from an indium tin oxide coated glass plate (1.3 mm thick, 20 Ω /square) obtained from Donelley Corporation, Holland, MI. SnO₂ colloidal suspension (15 %, particle diameter 10-15 nm) was obtained from Alfa Chemicals and was used without further purification. TiO₂ colloidal solution (particle diameter 5-7 nm) was prepared following the procedure developed by Gregg and co-workers⁴⁴ which is a variant of the original one reported by Grätzel and co-workers.⁴ Briefly, the method consists of adding dropwise a mixture of 37 ml of Ti(IV)isopropoxide (Aldrich, 99.9%) and 10 ml of 2-propanol to a stirred solution of glacial acetic acid (80 ml) in 250 ml of dionized water over a period of 30 minutes. Stirring was continued for 4-6 hours at 353 K, and the resulting solution was transferred to a well sealed autoclave vessel and additionally heated for 12 hr at 503 K. Excess water was then removed by rotary evaporation until a TiO₂ concentration of 120g/L was obtained.

Absorption spectra were recorded with a Milton Roy Spectronic Diode Array spectrophotometer.

4.3.2 Preparation of SnO₂ particulate films

The procedure of casting transparent thin films of SnO₂ on an optically transparent electrode (OTE) has been reported previously.¹ A small aliquot (usually 0.75 mL) of SnO₂ colloidal suspension (0.15%) was applied to the conducting surface of 0.8 x 5 cm² of OTE and was dried in air on a warm plate.

The SnO_2 colloid-coated OTE was then annealed for 1 hr at 673 K. This electrode will be referred to as OTE/ SnO_2 electrode.

4.3.3 Preparation of OTE/ TiO_2 and coupled OTE/ SnO_2 / TiO_2 electrodes

These electrodes were prepared by spin coating the desired amount of TiO_2 colloidal solution on OTE and OTE/ SnO_2 electrodes at 2000 rpm, respectively, followed by annealation at 673 K for 1 hr. The reverse coupled OTE/ TiO_2 / SnO_2 electrode was prepared by deposition of SnO_2 particulate film on OTE/ TiO_2 substrate as described above for OTE/ SnO_2 electrodes.

4.3.4 Modification of the electrodes with $\text{Ru}(\text{2,2'}\text{-bipyridine})_2(\text{2,2'}\text{-bipyridine-4-4'}\text{-dicarboxylic acid})^{2+}$

The above nanocrystalline electrodes were modified with $\text{Ru}(\text{2,2'}\text{-bipyridine})_2(\text{2,2'}\text{-bipyridine-4-4'}\text{-dicarboxylic acid})^{2+}$, referred to as Ru(II) in the text, by dipping them directly in an acetonitrile solution of Ru(II), $\sim 10^{-3}$ M, for a period of 8-10 hours. The electrode was then thoroughly washed with acetonitrile and stored in dark. The deepening of an orange coloration of the nanoporous semiconductor film confirmed the adsorption of Ru(II) in large amounts. These Ru(II) modified electrodes will be denoted as simple OTE/ SnO_2 /Ru(II), OTE/ TiO_2 /Ru(II), coupled OTE/ SnO_2 / TiO_2 /Ru(II) and reverse coupled OTE/ TiO_2 / SnO_2 /Ru(II) systems in the following discussion.

4.3.5 Photoelectrochemical Measurements

The measurements were carried out in a thin layer cell consisting of a 2 or 5 mm path length quartz cuvette with two side arms attached for inserting reference (Ag/AgCl) and counter (Pt gauze) electrodes. A solution of 0.04 M I_2 and 0.5 M LiI in acetonitrile was used as electrolyte. Photocurrent measurements were made with a Keithley Model 617 programmable electrometer. A collimated light beam from a 250 W Xenon lamp was used as the light source. A Bausch and Lomb high intensity grating monochromator was introduced into the path of the excitation beam for selecting the excitation wavelength.

4.3.6 Laser Flash Photolysis Experiments

The spectroelectrochemical cell containing Ru(II) modified electrode was placed in the sample compartment of the nanosecond laser flash photolysis set up. The excitation was carried out in a front face geometry with 532 nm laser pulses from a Quanta-Ray CDR-1 Nd-YAG laser system (~6 ns pulse width, 5 mJ). The laser output was suitably attenuated to ~ 1 mJ/pulse to minimize the occurrence of multiphoton processes. The photomultiplier output was digitized with a Tektronix 7912 AD programmable digitizer. A typical experiment consisted of a series of 3-6 replicate shots per single measurement. The average signal was processed with an LSI-11 microprocessor interfaced with a VAX computer.⁴⁵

In all these experiments, unless otherwise stated, the thickness of SnO₂ film was ~ 0.75 μm, the active area of the electrode was 1 cm² and the illumination of the electrodes was through the back OTE face. The thickness of TiO₂ film was varied by spin coating the varying amounts of TiO₂ solution on the electrodes; the thickness of the films was measured with a profilometer (alpha step 200, Tencor Instruments).

4.4 Results

4.4.1 Absorption and photoelectrochemical properties of OTE/SnO₂, OTE/TiO₂ and OTE/SnO₂/TiO₂ electrodes

The absorption spectra of the electrodes are shown in figure 4.1A. The SnO₂ and TiO₂ film coated electrodes absorb in the UV with an absorption below 360 and 400 nm, respectively, which correspond to their absorption edges ($E_g(\text{SnO}_2) = 3.6 \text{ eV}$) and ($E_g(\text{TiO}_2) = 3.2 \text{ eV}$). The OTE/SnO₂/TiO₂ electrode, on the other hand, shows the same absorption profile as that for TiO₂ electrode but with increased absorption.

Short-circuit photocurrents (I_{sc}) were measured at various excitation wavelengths (λ), and incident photon to current conversion efficiency (IPCE) was determined from the following expression²¹:

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{I_{sc}(\text{A/cm}^2)}{I_{inc}(\text{W/cm}^2)} \times \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \times 100 \quad (1)$$

where I_{inc} is the light incident on the electrode. The electrolyte used was a 0.02 M aqueous NaOH solution.

The action spectra, representing IPCE vs λ , of the electrodes are shown in Fig. 4.1B. The respective onsets of photocurrent are seen at 360 nm for SnO₂, and 400 nm for TiO₂ and SnO₂/TiO₂ electrodes, and match well their absorption characteristics shown in Fig. 4.1A. This indicates that the photocurrent is generated by the excitation of the nanocrystalline particles. An important feature is that the coupled OTE/SnO₂/TiO₂ electrode shows an almost double and triple IPCE compared to TiO₂ and SnO₂ electrodes,

respectively. This confirms that a better charge separation occurs in the coupled electrode. The generation of an anodic photocurrent suggests that the flow of the electrons is towards the OTE surface. It should be noted that the increase in IPCE for the coupled electrode can not be attributed to an increase in the absorption of light as a result of greater thickness of the electrode. To remove this ambiguity, IPCEs of simple SnO_2 and TiO_2 electrodes, each with same thickness ($1\text{ }\mu\text{m}$) as that of the coupled electrode, were measured. In both cases, the increase in IPCEs was only 10 to 15%, confirming, therefore, the beneficial role of the coupling.

4.4.2 Ru(II)-modified nanocrystalline semiconductor electrodes

4.4.2.1 Absorption characteristics

Following the adsorption of Ru(II), the OTE/ SnO_2 , OTE/ TiO_2 and OTE/ SnO_2 / TiO_2 electrodes exhibited strong absorption in the visible, with a maximum around 460-470 nm, confirming the binding of the sensitizer to the semiconductor surface. Fig. 4.2 displays a typical spectrum of the coupled OTE/ SnO_2 / TiO_2 electrode before and after its modification with Ru(II); similar spectra were also obtained with other Ru(II) modified electrodes. It has been suggested by Grätzel and coworkers⁴, and later verified by Murakoshi *et al*³. by detailed UV and IR spectroscopic measurements, that the carboxylic group of Ru(II) forms an ester-like or carboxylato linkage with titanium or tin atoms on TiO_2 or SnO_2 nanocrystallites, respectively, and is responsible for the strong adsorption of Ru(II) on TiO_2 or SnO_2 surface.

We also followed the evolution of the absorbance of Ru(II) at 460 nm with the thickness of TiO_2 film in the coupled system (please note that the zero

thickness of TiO_2 film refers to the $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$ system); the result is shown in the inset of Fig. 4.2. The increase in thickness of TiO_2 film results in an increase in the absorbance of Ru(II) . This is understandable in view of the fact that the greater is the thickness of the supporting film, the greater is the adsorption of the dye and, therefore, the greater is its capacity to harvest the incident light. No saturation in absorption was observed upto 1 micron thickness of TiO_2 film. Similar absorption characteristics were also observed with increase in SnO_2 film thickness.

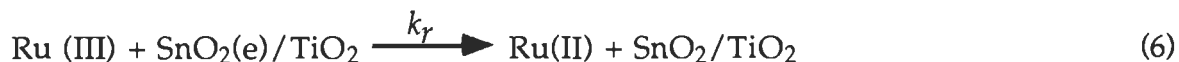
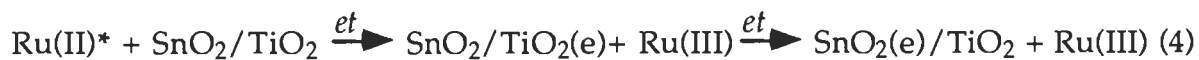
4.4.2.2 Photoelectrochemical behavior

In our earlier study, we have shown that Ru(II) modified SnO_2 nanocrystalline semiconductor films exhibit excellent electrochemical and photoelectrochemical properties.^{1,41} This is due, in part, to the high porosity of the SnO_2 film which facilitates larger uptake of the dye, and, in part, to the presence of carboxylic group in Ru(II) , which, besides aiding in the stronger adsorption of Ru(II) , also assists in electron transfer process as a result of increased electronic coupling between π^* -orbitals of Ru(II)^* and conduction manifold of the semiconductor. In the following, we describe various photoelectrochemical characteristics of simple and coupled electrodes modified with Ru(II) . It should be noted that in all these experiments, a 400 nm cut-off filter was employed to block the direct UV bandgap excitation of SnO_2 and TiO_2 nanocrystalline semiconductors.

4.4.2.2.1 Photocurrent action spectra

The photocurrent responses of simple $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$, $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ and coupled $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ systems are shown in

figure 4.3. All these systems show maximum photocurrent around 460-470 nm which corresponds to the absorption maximum of Ru(II). The qualitative matching of the action and absorption spectra of the modified electrodes suggests that the photosensitization mechanism is operative in generation of photocurrent. Briefly, upon excitation with visible light (absorbed predominantly by Ru(II)), excited Ru(II) or Ru(II)* injects electrons in semiconductor particles which are then collected at the back OTE contact to generate an anodic photocurrent. The electron donor, for example, iodide in the electrolyte helps quickly regenerate the original sensitizer thus preventing the wasteful charge recombination. The interaction of iodide with Ru(II) adsorbed on SnO₂ and SiO₂ films was the subject of a recent work⁴⁶. The process of generation of sensitized photocurrent in an OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) composite system is described as follows, and is depicted in Fig. 4.4.



where *ds*, *et* and *regen* are, respectively, the processes of deactivation of Ru(II)* to ground state, electron transfer and regeneration of the sensitizer, while *k_r* is the rate constant for back electron transfer.

The beneficial role of coupling is at once evidenced if one compares the action spectra of the systems. Clearly, the IPCE with coupled electrode is much superior. A nearly 50% and 100% increase in IPCE at 460 nm can easily be noticed in composite OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system in comparison with simple OTE/SnO₂/Ru(II) and OTE/TiO₂/Ru(II) ones, respectively. This surely suggests an improved charge separation brought about by the coupled electrode. While in all these systems, some of the photogenerated charges are lost by recombination, the charge recombination is much less in the coupled system than in the simple SnO₂/Ru(II) and TiO₂/Ru(II) systems. The explanation is that in the coupled system, the electrons injected from Ru(II)* ($E^0 = -0.75$ V vs NHE) into TiO₂ ($E_{CB} = -0.5$ V vs NHE) quickly migrate to the lower lying conduction band of SnO₂ ($E_{CB} = 0$ V vs NHE). As a result, they are farther apart from the holes left in Ru(II), i.e., the oxidized form Ru(III), and escape recombination and are collected in greater number at the back contact OTE producing a larger photocurrent. Similar observations have earlier been made with SnO₂/CdS and ZnO/CdS coupled electrodes in their sensitization with Ru(II) and Chla, respectively.^{41,32}

To ensure that the enhanced photoresponse in coupled system was, indeed, due to the vectorial transfer of electrons from TiO₂ to SnO₂ particles, and not merely due to the increased light harvesting efficiency (LHE) of Ru(II) resulting from its adsorption on the thicker coupled electrode, IPCEs of simple OTE/SnO₂/Ru(II) and OTE/TiO₂/Ru(II) systems, with thickness of SnO₂ and TiO₂ films each equal to that of the coupled electrode (1 μ m), were measured. The IPCEs did increase but only by $\sim 10\%$, i.e., IPCEs remained much lower than that for the coupled system. Further, after deposition of the thin (0.2 μ m) TiO₂

film on SnO₂ film (0.75 μm), the increase in LHE ($= 1 - 10^{-A}$, A is the absorbance) of Ru(II), as seen from the inset of Fig. 4.2, is only $\sim 12\%$, whereas the increase in IPCE of coupled system relative to OTE/SnO₂/Ru(II) and OTE/TiO₂/Ru(II) systems, as mentioned above, is ~ 50 and 100% , respectively. This suggests that the increase in IPCE of the coupled system is really due to the cascading of electrons from TiO₂ to SnO₂ leading to a better process of charge separation.

To give further credence to the importance of vectorial nature of the electron transfer in the coupled system, the IPCE of a reverse coupled system, OTE/TiO₂/SnO₂/Ru(II), i.e., Ru(II) deposited on OTE/TiO₂/SnO₂ electrode, in which the ordering of the energy levels of SnO₂ and TiO₂ is reversed, was also measured. In this case, the theory suggests that the electrons injected from Ru(II)* into the conduction band of SnO₂, in view of the negative driving force created by the unfavorable positioning of the energetic bands of the two semiconductors, should not migrate to the higher lying conduction band of TiO₂, and thus should not reach the back contact. With the result, the sensitized photocurrent response should be nil. As noticed in curve d (Fig. 4.3), which presents the action spectrum of the reverse coupled OTE/TiO₂/SnO₂/Ru(II) system, this, indeed, is the case. The photocurrent is practically negligible, even though the uptake of Ru(II) is reasonably high (absorbance at 460 nm is ~ 0.8). This validates and proves that the proper placement of energy levels in coupled systems is, indeed, crucial for efficient electron transfer.

It should, however, be mentioned that in reverse coupled systems with thin ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) films of SnO₂, inspite of the thermodynamic barrier, a non-negligible photocurrent, was, nevertheless, observed. This is most likely the

result of some of Ru(II) molecules that were able to penetrate the highly porous SnO₂ film and got adsorbed on TiO₂ particles. In this case, Ru(II)* injected electrons directly into the conduction band of TiO₂ which were then collected at the back contact to produce photocurrent. The thicker SnO₂ films, however, hamper the passage of Ru(II) molecules through SnO₂ pores and prevent their direct adsorption on TiO₂ film.

4.4.2.2.2 Dependence of IPCE with side of illumination

The illumination of the cell, i.e., through electrolyte or front face (FF) or through the substrate OTE or back face (BF) plays an important role in recombination losses suffered by the electrons injected in the nanocrystalline semiconductor films, and, hence in the photogeneration of the current. Figure 4.5A presents the action spectra of simple OTE/TiO₂/Ru(II) system for FF and BF illuminations. One notices a larger photocurrent for BF illumination. Similar observations have also been reported by other researchers.^{19,47,48} This behavior has been explained on the basis of the different distances that the electrons injected from the dye have to travel in the semiconductor films to reach the collecting back electrode to produce current in the external circuit for the two modes of illumination.

It has been shown that the most efficient charge separation in nanoporous cells occurs close to the back OTE electrode^{1,19,47}, and that the pronounced differences in action spectra are observed with the thicker films^{19a}. Sodergren et al.^{19b}, further, developed a theoretical model which correctly describes the salient features of the action spectra for both BF and FF illuminations for bare and dye-modified nanocrystalline films. According to

this model, which assumes the electron transport in nanoporous cells to occur via diffusion, the closer the electrons injected in the semiconductor are to the back OTE contact, the lesser is the probability of their recombination with the holes during their voyage to the collecting back electrode. Thus, in the case of BF illumination (spectrum a, Fig. 4.5A), most of the electrons injected in TiO_2 particles are in close vicinity of the back contact and are collected with high efficiency to produce a larger photocurrent. In the case of FF illumination, on the other hand, the charge injection, especially for strongly absorbing wavelengths, occurs farther away from the back OTE contact. Consequently, the probability of collection diminishes and smaller photocurrent is generated. Similar behavior was also seen with the simple $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$ electrodes; the results are summarized in Table 4.1.

The picture that emerges from the coupled $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ system is, however, quite different (Fig. 4.5B). The photocurrent obtained with both modes of illumination is, surprisingly, almost comparable. As a matter of fact, owing to the increased semiconductor film thickness in the coupled system, the intuition dictates that the photocurrent for FF mode of illumination be much smaller. However, the results show otherwise. We believe that the rapid transfer of electrons from TiO_2 to the lower lying conduction band of SnO_2 , which produces electrons and holes farther from each other (electrons in SnO_2 and holes left in ruthenium), is responsible for these unexpected results. Thus, in the case of FF illumination where charge injection takes place in outer layers away from the back contact, the very phenomenon of electrons rapidly finding themselves in SnO_2 , away from the holes, enables them to travel safely even the greater distances, and arrive at the

collecting electrode incurring smaller recombination losses and yield as much photocurrent as that with BF illumination. This aspect, once again, underlines the importance of the proper placement of energy levels in the coupled system for better charge separation.

4.4.2.2.3 Photovoltage Response

The generation of photovoltage in simple and coupled electrodes was prompt and was reproducible for several ON-OFF cycles of illumination. A representative curve for photovoltage response of coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system is shown in figure 4.6. Upon illumination, the photogenerated electrons in the dye are quickly transferred to the conduction band of the semiconductor. Consequently, the Fermi level of the semiconductor moves very close to the conduction band, and the maximum photovoltage that one can obtain is the energy difference between the conduction band of the semiconductor and the oxidation potential of the redox couple present in the electrolyte. Taking into consideration the E_{OX} of the redox couple (I_3^-/I^-) ~ 0.5 V vs NHE⁴⁹ and the reported values of E_{CB} for SnO₂ (0.0 V vs NHE) and TiO₂ (-0.5 V vs NHE), the simple OTE/SnO₂/Ru(II) and OTE/TiO₂/Ru(II) systems should furnish maximum photovoltage, V_{oc} , of 500 and 1000 mV, respectively. The actual values obtained, however, as shown in Table 4.1, are, respectively, 300 and 550 mV, and are smaller than the theoretical predicted values. This is most likely due to the charge recombination losses.

In the coupled system, OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II), since the final electron acceptor is SnO₂, the maximum photovoltage obtained will also be the energy difference between conduction band of SnO₂ and the oxidation potential of the

electrolyte. Thus, one would expect the coupled system to essentially behave as simple OTE/SnO₂/Ru(II) system as far as the V_{oc} is concerned, and yield a V_{oc} of ~ 300 mV. As noted from Fig. 4.6 and Table 4.1, V_{oc} of 400 mV for the coupled system is superior to that for simple one. This strongly suggests that the recombination losses in coupled system are occurring to a lesser degree, and is the direct result of the quick cascading of electrons from TiO₂ to SnO₂. Once again to verify that a higher V_{oc} in the coupled system was not due to the increased semiconductor thickness and, hence, the increased LHE of Ru(II), V_{ocs} of simple OTE/SnO₂/Ru(II) and OTE/TiO₂/Ru(II) systems, with SnO₂ and TiO₂ film thickness each equal to that of the coupled semiconductor, were measured. These values were, within the experimental error, very close to the ones shown in Table 4.1 for simple systems, i.e., remained much inferior to that for the coupled system. This, indeed, is very encouraging and gratifying, and reinforces our very basic strategy of the utility of the coupled system with appropriate energy levels to enhance the charge separation and improve the performance of DSPE cells.

4.4.2.2.4 Dependence of IPCE with the thickness of TiO₂ film

Since it is in the TiO₂ film that the injection of electrons from Ru(II)* primarily occurs and since it is also from TiO₂ that the cascading of electrons to SnO₂ starts, it is of great interest to examine how the thickness of TiO₂ film will control the electron flow from TiO₂ to SnO₂ and affect the photocurrent generation in the coupled system. Once in SnO₂, the electrons are already farther away from holes, and, as a result, the thickness of the SnO₂ film plays a less critical role in charge transport and, hence, in photocurrent output of the coupled system.

The variation of IPCE, measured at 460 nm for OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system, with TiO₂ thickness is presented in figure 4.7A; it should be noted that the thickness of SnO₂ in these experiments was kept constant at 0.75 μm . As can be seen from the figure, following the deposition of a thin film of TiO₂ ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) on SnO₂ film, there is clearly an increase in the value of IPCE. This is in accordance with the fact that a better charge separation is occurring in the coupled system. However, as the thickness of TiO₂ film further increases, the IPCE, surprisingly, starts to decrease and approaches a plateau for 1 μm thick TiO₂ films. To assure us that this decreasing propensity was not due to something adverse inherent in the texture or morphology of thicker TiO₂ film, parallel experiments of the variation in IPCE as a function of thickness of TiO₂ film for simple OTE/TiO₂/Ru(II) system were also performed. Quite the contrary, IPCE continually increases with the increase in TiO₂ thickness although more slowly after the film thickness of 1 μm (Fig. 4.7B). This increase, of course, is understandable in view of the fact that the greater is the adsorption of Ru(II) on thicker TiO₂ film the greater is the LHE of Ru(II), and, hence, larger is the photocurrent produced. Thus, the decrease of IPCE with thicker films of TiO₂ in the coupled system suggests that there is an optimum thickness of TiO₂ film that yields the best results.

4.4.2.2.5 Back Electron Transfer

It has been shown previously that the back electron transfer between the electrons injected in the semiconductor and the oxidized sensitizer is one of the major limiting factors to the efficiency of the cells. Therefore, to improve the operation of the cell, the back reaction (6) must be suppressed.

In the results reported above, it has been demonstrated that the coupling increases the photocurrent generation through a better charge separation and lower recombination losses. If, indeed, this is true, it should also manifest itself in the decrease of the back electron transfer rate. The electron capture by Ru(III) was monitored by following the recovery of Ru(II) from Ru(III) at 397 nm^{1c,41}. No attempt to remove oxygen was made as we are interested in the performance of the systems in ambient conditions. It should, however, be noted that the effect of oxygen on the performance of plain and dye-sensitized TiO₂ has recently been reported by Lindstrom et al⁶. and Rensmo et al⁵⁰.

Figure 4.8 shows the bleaching recovery at 397 nm for OTE/SnO₂/Ru(II), OTE/TiO₂/Ru(II) and coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) systems. It should be noted that this wavelength corresponds to the isosbestic point of Ru(II)* and Ru(II) absorption.^{1c,41} Therefore, the conversion of Ru(II)* to Ru(III), as a result of charge injection into semiconductor, with $\epsilon_{\text{max,Ru(III)}} < \epsilon_{\text{max,Ru(II)*}}$, causes a bleaching at 397 nm and yields a negative absorbance change (ΔA). The recovery of this bleaching is, thus, the direct result of electron capture by Ru(III) or the back electron transfer reaction (6). The ΔA -time traces (Fig. 4.8) show the back electron transfer to be a multiexponential process and suggest that the heterogeneous electron transfer is controlled by the inhomogeneity of trap and/or surface sites. It should be mentioned that the bleaching recovery was monitored at the same laser intensity for all the systems to avoid the dependence of k_r on excitation intensity⁵¹⁻⁵³.

The analysis of the multiexponential decay has been carried out using the stretched exponential kinetic function or Kohlrausch relaxation function;⁵⁴⁻⁵⁶ the utilization of which has recently been thoroughly discussed by Ford *et*

*al.*⁵¹ Briefly, this function models a system that relaxes with a distribution of exponential decay times whose peak value is close to the characteristic lifetime τ_k . It is described by the following equation:

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 \exp(-(t/\tau_k)^\beta) \quad (7)$$

where $\Delta A(0)$ and $\Delta A(t)$, are, respectively, the absorbance changes at zero and time t , and β is the stretching parameter. The width of the distribution is inversely related to β , i.e., as β increases, the distribution becomes narrower and at $\beta = 1$, the function describes a monoexponential decay. This function is further characterized by an average lifetime $\langle \tau_k \rangle$ ⁵⁷⁻⁵⁹:

$$\langle \tau_k \rangle = (\tau_k / \beta) \Gamma(\beta^{-1}) \quad (8)$$

where Γ is the gamma function.

In order to get a more reliable fit over the entire kinetic trace, the bleaching recovery at 397 nm was separately recorded for various time intervals over a period of a 3-4 decades and compiled for the determination of lifetimes as described elsewhere.⁴⁶ The values derived for β were in the range of 0.55 to 0.65, suggesting a similar distribution of lifetimes in all the electrodes. Both the characteristic lifetime, τ_k , and average relaxation time, $\langle \tau_k \rangle$, in the present study, correspond to the back electron transfer rate. The rate constants, k_r , for simple OTE/TiO₂/Ru(II) and OTE/SnO₂/Ru(II) systems are found to be, respectively, $1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ and $2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, while that for the coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system is $4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. This shows a decrease of 3-5 times in the rate of back electron transfer for the coupled system compared to those

for the simple ones, and provides a supportive evidence for an improved charge separation with the coupled electrode .

4.4.2.2.6 Dependence of k_r with thickness of TiO_2 film

Similar to the measurements of the variation of IPCE with thickness, the influence of thickness of TiO_2 film on back electron transfer in coupled OTE/ SnO_2 / TiO_2 /Ru(II) system was also studied. The rate constants k_r for various thicknesses of TiO_2 film were obtained from the recovery of the bleaching at 397 nm as described in previous section, and the results are presented in figure 4.9. Interestingly, the dependence of k_r on the thickness of TiO_2 is just the opposite of that for IPCE (Fig. 4.7A). In fact, following the deposition of a thin film of TiO_2 ($\sim 0.2 \mu\text{m}$), we observe a significant decrease in k_r due to a better charge separation or a slower charge recombination process. However, when the film of TiO_2 becomes thicker, k_r , consistent with the observation of decrease in IPCE, starts increasing and at a thickness of $\sim 1 \mu\text{m}$, its value reaches that for a simple OTE/ TiO_2 /Ru(II) system.

4.5 Discussion

As mentioned in the 'Introduction' section, our primary objective to couple TiO_2 with SnO_2 was to exploit the beneficial role of the coupled electrode in enhancing the process of charge separation in a photoelectrochemical cell based on Ru(II) modified nanocrystalline semiconductor films. The rationale behind this was that in view of the conduction band of SnO_2 being at lower energy than that of TiO_2 , the photoinjected electrons from Ru(II)^* into TiO_2 will quickly be transferred to SnO_2 , thus helping photogenerated electrons to escape recombination with holes and thereby improving the charge separation efficiency.

The IPCE measurements, presented in figure 4.3, clearly demonstrate an increase in the photoresponse of the coupled $\text{OTE/SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ system compared to those for simple $\text{OTE/SnO}_2/\text{Ru(II)}$ and $\text{OTE/TiO}_2/\text{Ru(II)}$ ones, proving, therefore, a better charge separation, as a result of quick cascading of electrons from TiO_2 to SnO_2 , in the coupled system. Other photoelectrochemical characteristics, namely, higher photovoltage, similar action spectra for FF and BF modes of illumination, suppression in back electron transfer rate and a negligible photocurrent in reverse coupled system, all underscore the importance of the vectorial electron transfer from TiO_2 to SnO_2 , and, hence, the potential of the coupled system for better charge separation and improving the performance of a DSPE solar cell.

The results of the variation of IPCE with the thickness of TiO_2 film in the coupled system (Fig. 4.7A), where IPCE initially increases but later decreases as the thickness of TiO_2 film increases, are intriguing but quite

interesting, and may be understood in terms of a delicate balance between the forces of charge separation and charge recombination processes. The increase in IPCE is, of course, the result of the coupling of SnO_2 with TiO_2 . As soon as TiO_2 is deposited on SnO_2 , the coupling action is set in motion. The cascade of electrons from TiO_2 to SnO_2 is activated and the electrons injected in TiO_2 from Ru(II)^* are driven away from the holes. This enhances the charge separation and reduces the charge recombination losses.

For coupled $\text{OTE/SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ system with thin TiO_2 film, the charge separation dominates the recombination process and leads to an increase in IPCE, and can be visualized as follows. It should be recalled that it is the TiO_2 film which receives the electrons from Ru(II)^* first, and the role of SnO_2 , with its lower lying conduction band, is merely to provide the beneficial driving force to pull electrons away from TiO_2 and, hence, away from the holes left in Ru(II) , to prevent charge recombination. Thus, in the coupled system with thinner TiO_2 films, where charge injection from Ru(II)^* into TiO_2 occurs closer to the $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ interface, the photoinjected electrons are able to sense and perceive the pull supplied by the adjacent SnO_2 layer. With the result, most of the electrons injected from Ru(II)^* into TiO_2 are quickly transferred to SnO_2 particles, leading to an efficient charge separation. Once in SnO_2 , the electrons are comparatively farther away from the holes and the charge recombination is less severe. In view of the domination of charge separation over charge recombination, one observes an increase in IPCE.

At this point, a word regarding the total thickness of the semiconductor film and role of LHE of Ru(II) in IPCE is in order. In our earlier work with the sensitization of nanocrystalline ZnO films with Ru(II) , it was shown that IPCE

increased as ZnO film became thicker^{1b}. Similar observations were also made by Liu *et al.*¹³ who reported that the IPCE of H-aggregates of cresyl violet, adsorbed on nanocrystalline SnO₂ electrode, increased with the increase in SnO₂ film thickness. These results were explained in terms of increased LHE of the sensitizer adsorbed on thicker semiconductor films. Since thickness of the semiconductor film increases in the coupled electrode and, as a result, LHE of Ru(II) deposited on coupled electrode also increases, one may thus ask: is the increase in IPCE observed in the coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system compared to the simple OTE/SnO₂/Ru(II) and OTE/TiO₂/Ru(II) ones really due to the process of better charge separation or rather due to a simple increase of the total thickness of the semiconductor film? This, however, can be ruled out on the following grounds:

First, according to figure 4.7A, the IPCE of OTE/SnO₂/Ru(II), i.e., the coupled system with zero thickness of TiO₂ film, is ~ 28%; the thickness of the SnO₂ film is ~ 0.75 μm . After depositing a thin layer of TiO₂ (~ 0.2 μm), the IPCE of the coupled electrode jumps to 46%; i.e., produces an increase of 50%; the total thickness of the composite semiconductor film is now 1 μm . In separate experiments as mentioned previously, the IPCE of a simple OTE/SnO₂/Ru(II) system showed an increase of ~ 10%, i.e., remained around 30%, as the thickness of SnO₂ film changed from 0.75 to 1 μm . It is also interesting to note from Fig. 4.7B that the IPCE of a simple OTE/TiO₂/Ru(II) system, also with 1 μm thick TiO₂ film, remains in the vicinity of 22-25%. In other words, a proportionate increase in the thickness of the semiconductor film in simple systems does not really translate into an equivalent increase in IPCE as found in the coupled system.

Second, the increase in LHE of Ru(II) in coupled system, after deposition of the thin ($0.2\ \mu\text{m}$) TiO_2 film on SnO_2 film (inset, Fig. 4.2), as mentioned earlier, is only $\sim 12\%$, whereas the IPCE of the coupled system shows an increase of about 50 and 100% relative to $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$ and $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ systems. The third and far more compelling reason is provided by a very little IPCE observed with the reverse coupled $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$ system in which the total thickness of the semiconductor assembly was even higher than $1\ \mu\text{m}$ ($\text{TiO}_2 = 0.75\ \mu\text{m}$ and $\text{SnO}_2 = 0.75\ \mu\text{m}$). Once again, if the increase in IPCE in coupled system was due to the higher thickness of the semiconductor assembly, then a similar higher IPCE ($\sim 45\%$) should have also been obtained with the reverse coupled system, which, however, as seen from the spectrum (d) in Fig. 4.3, is not the case, even though the uptake of Ru(II) is higher than that for the coupled system. These results, thus, unequivocally confirm that the augmentation of IPCE seen with the coupled electrode is, indeed, due to the process of enhanced charge separation and not due to a simple case of an increase in the thickness of the semiconductor film and LHE of Ru(II).

As far as the decrease in IPCE at higher thickness of TiO_2 film is concerned, it is the consequence of the increased recombination losses. Contrary to the case of the coupled system with thin TiO_2 films, the charge injection from Ru(II)^* in coupled $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ system with thicker TiO_2 films occurs into the outer layers of TiO_2 , farther from the $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ interface. The photoinjected electrons, thus, rather fail to feel the pull of the adjacent SnO_2 layer. As a result, not all the electrons injected from Ru(II)^* into TiO_2 are quickly transferred to SnO_2 particles. In fact, in this case, the charges have to first move some distance within the TiO_2 film itself before

they can enter a, sort of, "force field" of SnO_2 to be able to be rapidly swept away from the holes. Hence, as the TiO_2 film gets thicker, this distance to be traversed by the photoinjected electrons in the, so called, "unprotected portion" of the TiO_2 film, bereft of the SnO_2 pull, increases and leaves the electrons to their own fate, i.e., indefensible against and vulnerable to the predatory action of the holes, and becomes the prime source of the increased recombination losses. Consequently, as the thickness of TiO_2 film increases, charge recombination becomes dominant and IPCE declines.

It is, thus, the interplay between the forces of charge separation and charge recombination, modulated by the TiO_2 film thickness, that dictates the successful arrival of the charges at the collecting electrode, and is responsible for the observed dependence of IPCE on thickness of TiO_2 film. For effective charge separation, therefore, it is important how close the electrons, injected in TiO_2 film, are to the $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ interface; the correct thickness of TiO_2 film is, therefore, at the heart of efficient functioning of the coupled OTE/ $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ system.

The IPCE data, Fig. 4.7A, shows that the best results are obtained with TiO_2 film thickness of $0.2\ \mu\text{m}$. That is, to reap the full potential of the coupled $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ electrode, in bringing about an efficient charge separation in Ru(II) based DSPE cell, the optimal thickness of TiO_2 film is around $0.2\ \mu\text{m}$. Beyond this thickness, the advantageous influence of SnO_2 to pull electrons into it seems to be wanning. In fact, at higher thicknesses, the outer layers of TiO_2 film in the coupled system virtually seem to lose touch with the adjacent SnO_2 layer, and the desired purpose of SnO_2 practically disappears. The coupled system in such a situation simply behaves as a simple OTE/ $\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ one,

totally devoid and deprived of the beneficial aspect of SnO₂. This is clearly visible from the IPCE of the coupled system (Fig. 4.7A), with 1 μ m thick TiO₂ film, which approaches the value (25%) for simple OTE/TiO₂/Ru(II) system with the same thickness of TiO₂ film (Fig. 4.7B). This is further corroborated by the FF and BF action spectra of the coupled system with thick TiO₂ film (Table 4.1), which follow the trends of the simple OTE/TiO₂/Ru(II) system (Fig. 4.5A), with no vestige of the SnO₂ layer, exhibiting pronounced differences in IPCE for FF and BF illumination in contrast to the similar BF and FF spectra obtained for the coupled system with a thin TiO₂ film (Fig. 4.5B).

This optimal thickness of the TiO₂ film, i.e., the distance from the SnO₂/TiO₂ interface into the TiO₂ film, where there is no impediment to the quick cascading and rapid sweeping of electrons from TiO₂ to SnO₂ resulting in an efficient charge separation, may be viewed as an 'active region of charge separation', and seems to be rather reminiscent of the 'depletion layer' in polycrystalline cells. However, due to the nanometer size of the particulate films, whether an electric field, similar to that present in the depletion layer, really exists at the SnO₂/TiO₂ interface of the coupled electrode is open to question and cannot be said with certainty at the present time. In any case, this thickness defines the region where electron transport is less susceptible to charge recombination effects. It should be pointed out that in the study of the dependence of recombination losses on thickness of semiconductor film in nanoporous TiO₂ cells, a similar analogy between the optimal thickness of nanocrystalline TiO₂ film and the "zone of effective electron hole separation" in polycrystalline cells has also been put forth by Hagfeldt *et al*^{19a}. However, in

their case, this zone referred to the distance into the TiO_2 film from the back OTE contact.

The same reasoning, i.e., the competition between the forces of charge separation and charge recombination can also be advanced to explain the observed dependence of k_r on film thickness (Fig. 4.9). As before, at lower thickness of TiO_2 film, the charge separation, as a result of cascading of electrons from TiO_2 to SnO_2 , is efficient. This diminishes the probability of charge recombination and slows down the back electron transfer process, resulting in decrease in k_r . With thickness of TiO_2 film greater than the optimum thickness, the photoinjected electrons, as mentioned earlier, have first to be transported in the "unprotected portion" of the TiO_2 film. This increases the probability of back electron transfer, and, consequently, there is preponderance of charge recombination which leads to an increase in the values of k_r . In the extreme case of thick films of TiO_2 , the charge recombination completely overwhelms the beneficial effect of SnO_2 , and k_r rises to its maximum value. The coupled system in this case, as observed in the experiments of IPCE vs film thickness, resembles more like a simple OTE/ TiO_2 /Ru(II), with no memory of the SnO_2 film, as is evident from the similar values of k_r for the two systems with 1 μm thick TiO_2 film (Fig. 4.9 and Table 4.1). Since the processes of charge separation and charge recombination work in opposite directions, the increase/decrease in k_r is consistent with the decrease/increase in IPCE (Figs. 4.9 and 4.7A).

In end, it should be mentioned that the beneficial role of the coupling in decreasing the wasteful charge recombination in dye sensitized nanocrystalline films has earlier been demonstrated.^{21,41} However, the results presented

above show that the coupling of two semiconductors would be of no use if the thickness of the semiconductor films is not properly controlled.

4.6 Conclusion

The present study shows that the coupled semiconductor electrode can bring about an efficient charge separation in nanoporous dye sensitized photoelectrochemical solar cells. The increased IPCE, higher photovoltage and lower back electron transfer rate, k_r , in the coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system compared to those for simple OTE/TiO₂/Ru(II) and OTE/SnO₂/Ru(II) ones do testify to the potential of the coupled SnO₂/TiO₂ electrode in improving the performance of a ruthenium complex based nanocrystalline photoelectrochemical cell. A negligible photoresponse with the reverse coupled OTE/TiO₂/SnO₂/Ru(II) system further emphasizes the crucial role of the proper placement of the energy levels of the semiconductor components, in the coupled semiconductor assembly, in vectorial electron transfer for efficient charge separation.

The variation of IPCE (and k_r) in coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system, which shows an initial increase (decrease) in IPCE (k_r) but a subsequent decrease (increase) as the thickness of TiO₂ film further increases, suggests a delicate balance between the processes of charge separation and charge recombination, and underlines the importance of optimum thickness of the nanocrystalline films in reaping the full potential of the coupled electrode. The results show that while coupling of the semiconductors can be beneficial and may provide a simple alternative to minimize the back electron transfer; one should, however, in the pursuit of exploring these coupled systems, bear in mind the primordial effect of the semiconductor thickness on the global performance of the coupled photoelectrochemical cell.

4.7 Acknowledgments

We would like to thank Dr. B. Gregg for giving us a detailed description for the preparation of TiO_2 colloids and Mr. K. Jacobson for helping us with the thickness measurements. The work described herein was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (C.N. and S.H.) and by the Office of the Basic Energy Sciences of the US department of Energy (P.V.K.). Chouhaid Nasr is also grateful to Ministère de l'Éducation Nationale du Maroc for a fellowship and for a partial financial support from Radiation Laboratory. This is a contribution No. 4200 from the Notre Dame Radiation Laboratory.

4.8 References

- (1) (a) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133-4140; (b) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hua, X.; Lappin, A. G., Hotchandani, S. *Langmuir* **1997**, *13*, 2398-2403; (c) Kamat, P. V.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4900-4908.
- (2) Meyer, G. J.; Searson, P. C. *Interface* **1993**, 23-27. (b) Cao, F.; Oskam, G.; Meyer, G. J.; Searson, P. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17021-17027.
- (3) Murakoshi, K.; Kano, G.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Miyazaki, H.; Matsumoto, M.; Murasawa, S. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 27-34.
- (4) (a) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature (London)* **1991**, *353*, 737-740; (b) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390.
- (5) (a) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5741-5749; (b) Heimer, T. A.; Bignozzi, C. A.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11987-11994; (c) (a) Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* . **1997**, *101*, 2591-2597.
- (6) Lindstrom, H.; Rensmo, H.; Sodergren, S.; Solbrand, A.; Lindquist, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3084-3088.
- (7) (a) Redmond, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 686-691; (b) Hoyle, R.; Sotomayer, J.; Will, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B*. **1997**, *101*, 10791-10800.

- (8) (a) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V.; Das, S.; George Thomas, K.; George, M. V. *Langmuir* **1995**, *11*, 1777-1783; (b) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Carpentier, R.; Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5444-5456; (c) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 4637-4643; (d) Nasr, C.; Liu, D.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11054-11061.
- (9) (a) Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272-7; (b) Kay, A.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 952-959; (c) Enea, O.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Electroanal Chem.* **1989**, *259*, 59-65.
- (10) (a) Tennakone, K.; Kumara, G. R.R.R.; Kumarasinghe, A. R.; Wijayantha, K. G. U.; Sirimanne, P. M. *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1689-1693.; (b) Tennakone, K.; Kumarasinghe, A. R.; Sirimanne, P. M. *Semicon. Sci. Technol.* **1993**, *8*, 1557-1560.; (c) Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. R.; Kottegoda, I. R. M.; Wijayantha, K. G. U. *Semicond. Sci. Technol.* **1997**, *12*, 128-132.
- (11) O'Regan, B.; Schwartz, D. T. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1349-1354.
- (12) Ferrere, S.; Zaban, Arie.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *100*, 4490-4493.
- (13) (a) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 835-839; (b) Liu, D.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16768-16775.
- (14) Lampert, C. M. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **1994**, *32*, 307-321.
- (15) Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267-300.
- (16) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.

- (17) Curran, J. S.; Lamouche, D. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5405-5411.
- (18) O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720-8726.
- (19) (a) Hagfeldt, A.; Bjorksten, U.; Lindquist, S. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *27*, 293-304; (b) Södergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S.-E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5552-5556.
- (20) Albery, W.; Bartlett, P.N. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 315-320.
- (21) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6834-6839.
- (22) Gopidas, K. R.; Bohorquez, M.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6435-6440.
- (23) (a) Spanhel, L.; Henglein, A.; Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1359-1363; (b) Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632-9635.
- (24) Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1361-1365.
- (25) Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 241-246.
- (26) Gerischer, H.; Luebke, M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem* **1986**, *204*, 225-227.
- (27) Kohtani, S.; Kudo, A.; Sakata, T. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 166-170.
- (28) (a) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10769-10773; (b) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem* **1993**, *347*, 451-456.

- (29) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 201-207.
- (30) Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3183-3188.
- (31) Evans, J. E.; Springer, K. W.; Zhang, J. Z. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6222-6225.
- (32) Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 320-326.
- (33) (a) Vinodgopal, K.; Bedja, I.; Kamat, P. V. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2180-2187; (b) Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 841-845.
- (34) Serpone, N.; Borgarello, E.; Grätzel, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1984**, 342-343.
- (35) Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *85*, 247-255.
- (36) Tennakone, K.; Ieperuma, O. A.; Bandara, J. M. S.; Kiridena, W. C. B. *Semicond. Sci. Technol.* **1992**, *7*, 423-424.
- (37) Papp, J.; Soled, S.; Dwight, K.; Wold, A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 496-500.
- (38) Anderson, C.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9882-9885.
- (39) Fu, X.; Clark, L. A.; Yang, Q.; Anderson, M. A. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 647-653.
- (40) Torimoto, T.; Fox III, R. J.; Fox, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3712-3717.

- (41) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kim, W. Y.; Schmehl, R. H.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7480-7487.
- (42) Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12902-12906.
- (43) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1651-1653.
- (44) Zaban, A.; Ferrere, S.; Sprague, J.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 55-57.
- (45) Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2330-2335.
- (46) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4944-4951.
- (47) Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3136-40.
- (48) Alonso-Vante, N.; Nierengarten, J. F.; Sauvage, J. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, *11*, 1649-1654.
- (49) Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985.
- (50) Rensmo, H.; Lindstrom, H.; Sodergren, S.; Willstedt, A.-K.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *143*, 3173-3178.
- (51) Ford, W. E.; Wessels, J. M.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7435-7442.

- (52) Liu, D.; Fessenden, R. W.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583-2590.
- (53) Haque, S. A.; Tachibana, Y.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1745-1749.
- (54) Plonka, A. *Time dependent reactivity of species in condensed media*; Springer-Verlag: New York, 1986.
- (55) Siebrand, W.; Wildman, T. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 238-243.
- (56) Richert, R. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 534-538.
- (57) Linsey, C. P.; Patterson, G. D. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3348-3357.
- (58) Leung, L. K.; Komplin, N. J.; Ellis, A. B.; Tabatabaie, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5918-5924.
- (59) Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 930-936.

Systems	IPCE (%) ^a Back Face	IPCE (%) Front Face	V _{oc} (mV) Back Face	k _r (10 ⁶ s ⁻¹)
Simple OTE/SnO ₂ /Ru(II) ^b	30	15	300	2.3
Simple OTE/TiO ₂ /Ru(II) ^c	22	10	550	1.2
Coupled OTE/SnO ₂ /TiO ₂ /Ru(II) with thin TiO ₂ film ^d	46	44	400	0.4
Coupled OTE/SnO ₂ /TiO ₂ /Ru(II) with thick TiO ₂ film ^e	25	12		2

^a IPCE (%) was determined according to equation (1).

^b Thickness of SnO₂ film is 0.75 μm.

^c Thickness of TiO₂ film is 0.75 μm.

^d Thickness of SnO₂ film is 0.75 μm and that of TiO₂ is 0.2 μm.

^e Thickness of SnO₂ film is 0.75 μm and that of TiO₂ film is 0.75 μm.

Table 4.1: Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency (IPCE) and maximum photovoltage, V_{oc}, and back electron transfer, k_r, of Ru(II) Complex Adsorbed on Different Nanocrystalline Semiconductor electrodes.

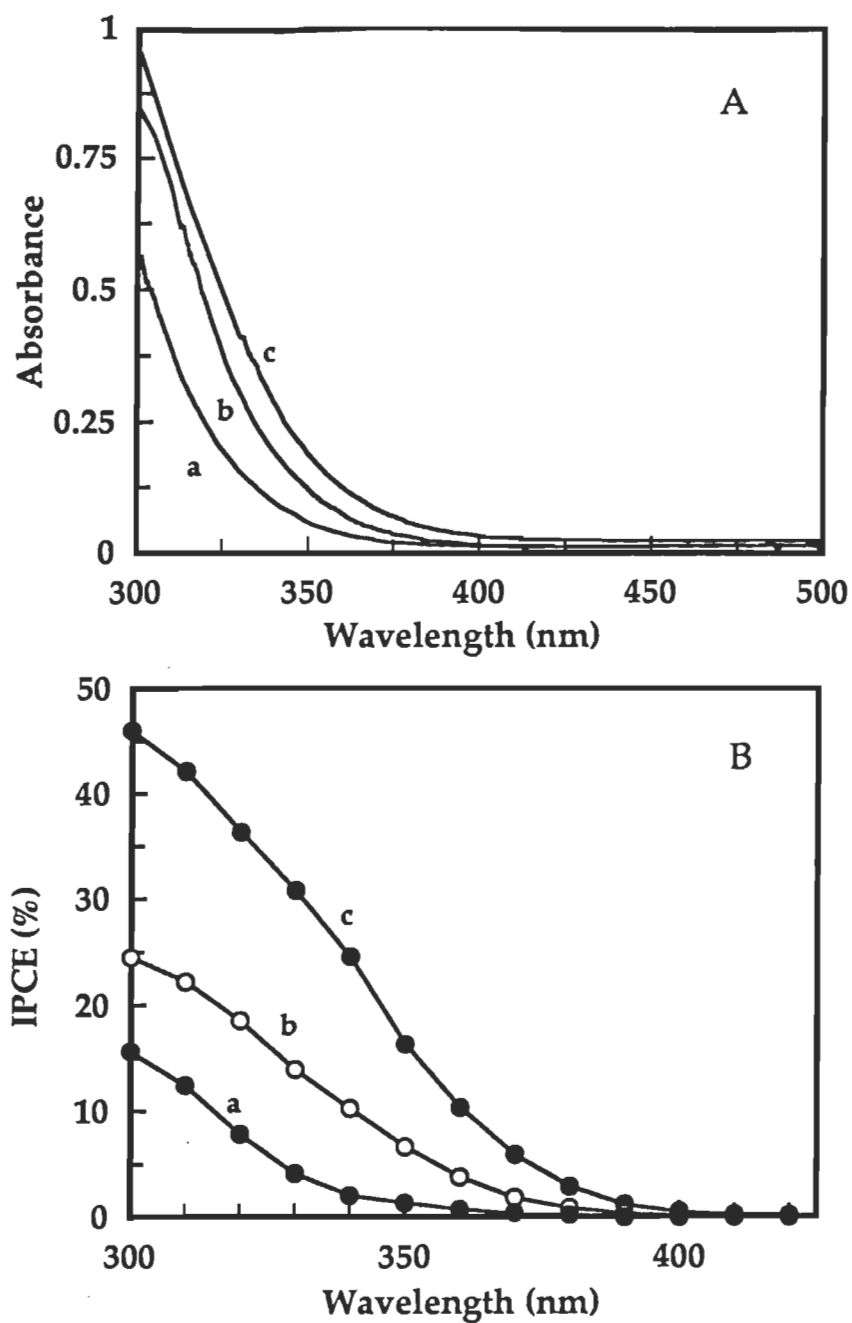


Figure 4.1: (A) Absorption, and (B) photocurrent action spectra of (a) OTE/SnO₂ (b) OTE/TiO₂, and (c) OTE/SnO₂/TiO₂ electrodes. The respective thicknesses of the films are: SnO₂ = 0.75 μ m and TiO₂ = 0.75 μ m for electrodes (a) and (b), while those for the coupled electrode (c) are, SnO₂ = 0.75 μ m and TiO₂ = 0.25 μ m. For IPCE measurements, electrolyte employed is 0.02 M aqueous NaOH.

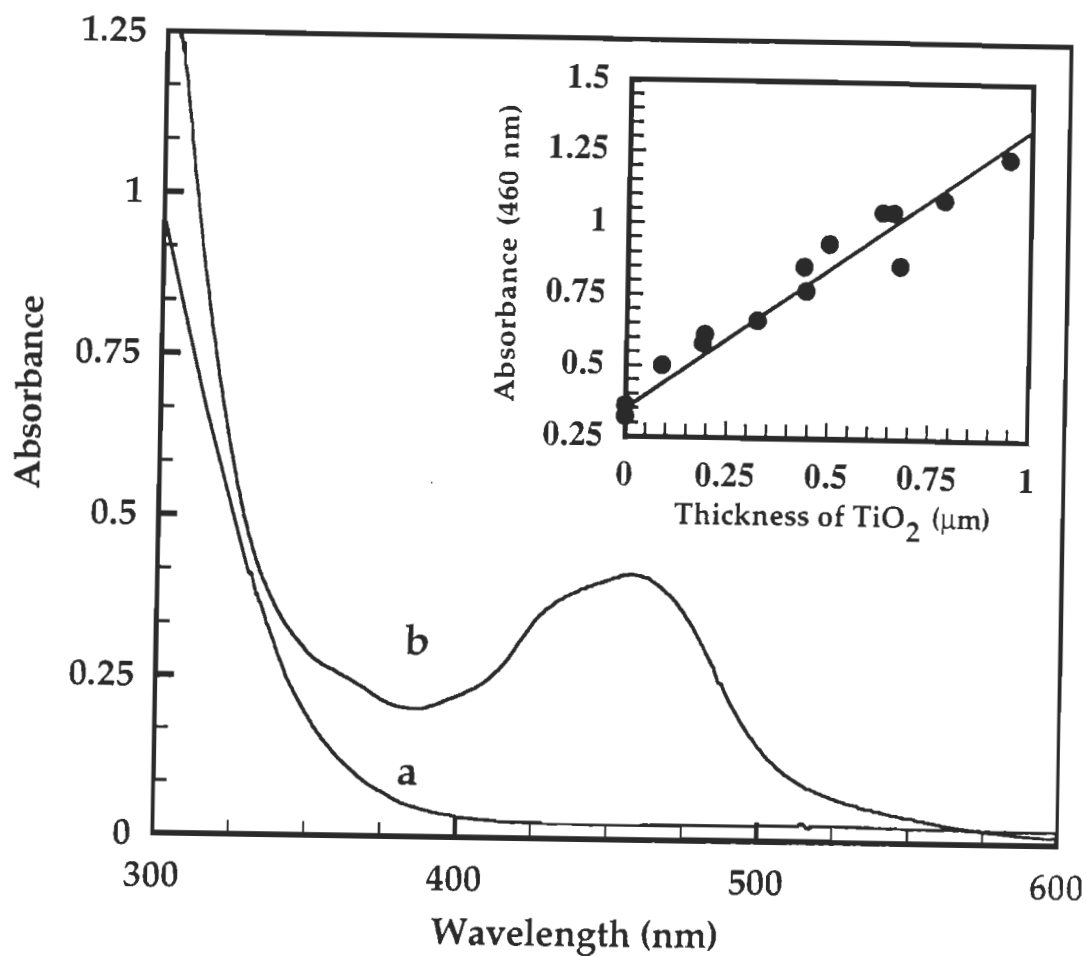


Figure 4.2: Absorption spectra of OTE/SnO₂/TiO₂ electrode, (a) before, and (b) after modification with Ru(II). The inset shows the absorbance of OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system at 460 nm with varying thickness of TiO₂ film. The thickness of SnO₂ film was kept constant at 0.75 μm, and zero thickness of TiO₂ film refers to OTE/SnO₂/Ru(II).

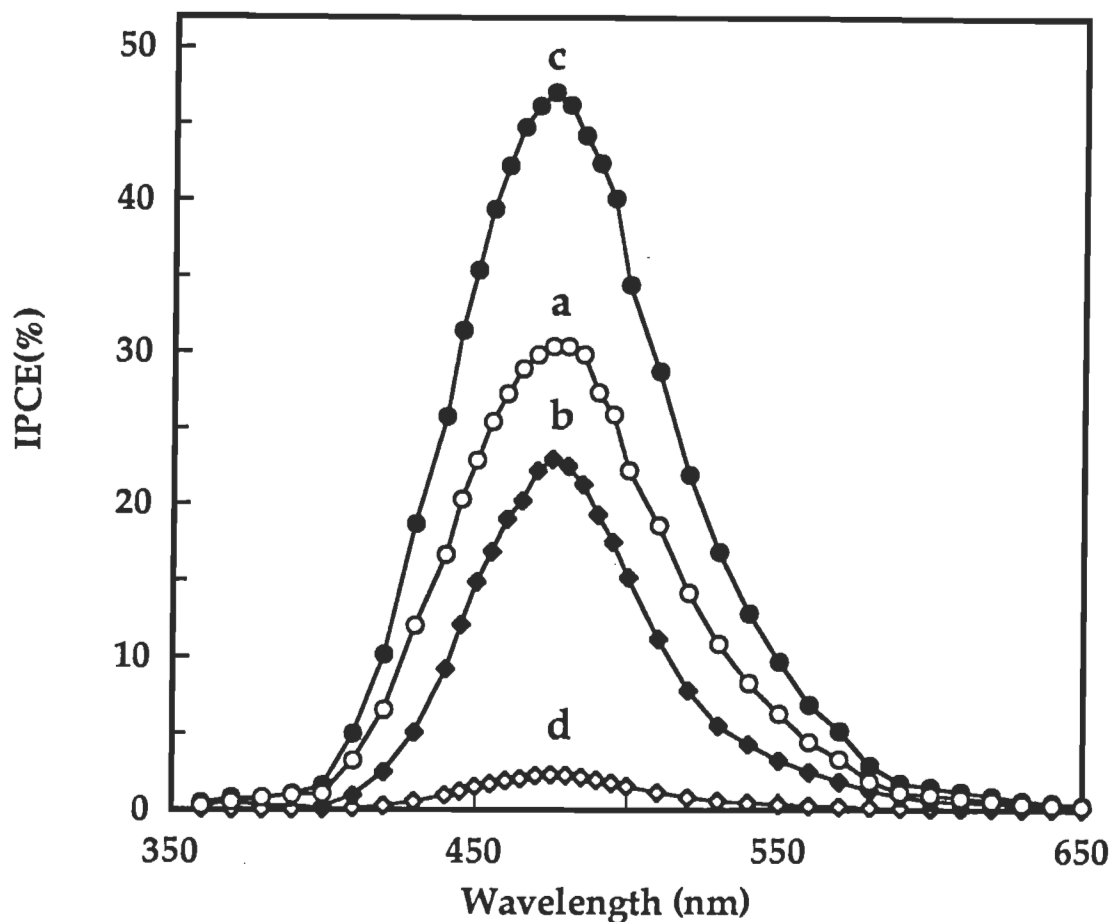


Figure 4.3: Photocurrent action spectra of (a) OTE/SnO₂/Ru(II), (b) OTE/TiO₂/Ru(II), (c) coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II), and (d) reverse coupled OTE/TiO₂/SnO₂/Ru(II) systems. (electrolyte: 0.04 M I₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile). The thicknesses of the semiconductor films for systems (a) and (b) are, SnO₂ = 0.75 μm and TiO₂ = 0.75 μm, respectively, while those for systems (c) and (d) are, respectively, SnO₂ = 0.75 μm, TiO₂ = 0.25 μm; and TiO₂ = 0.75 μm, SnO₂ = 0.75 μm.

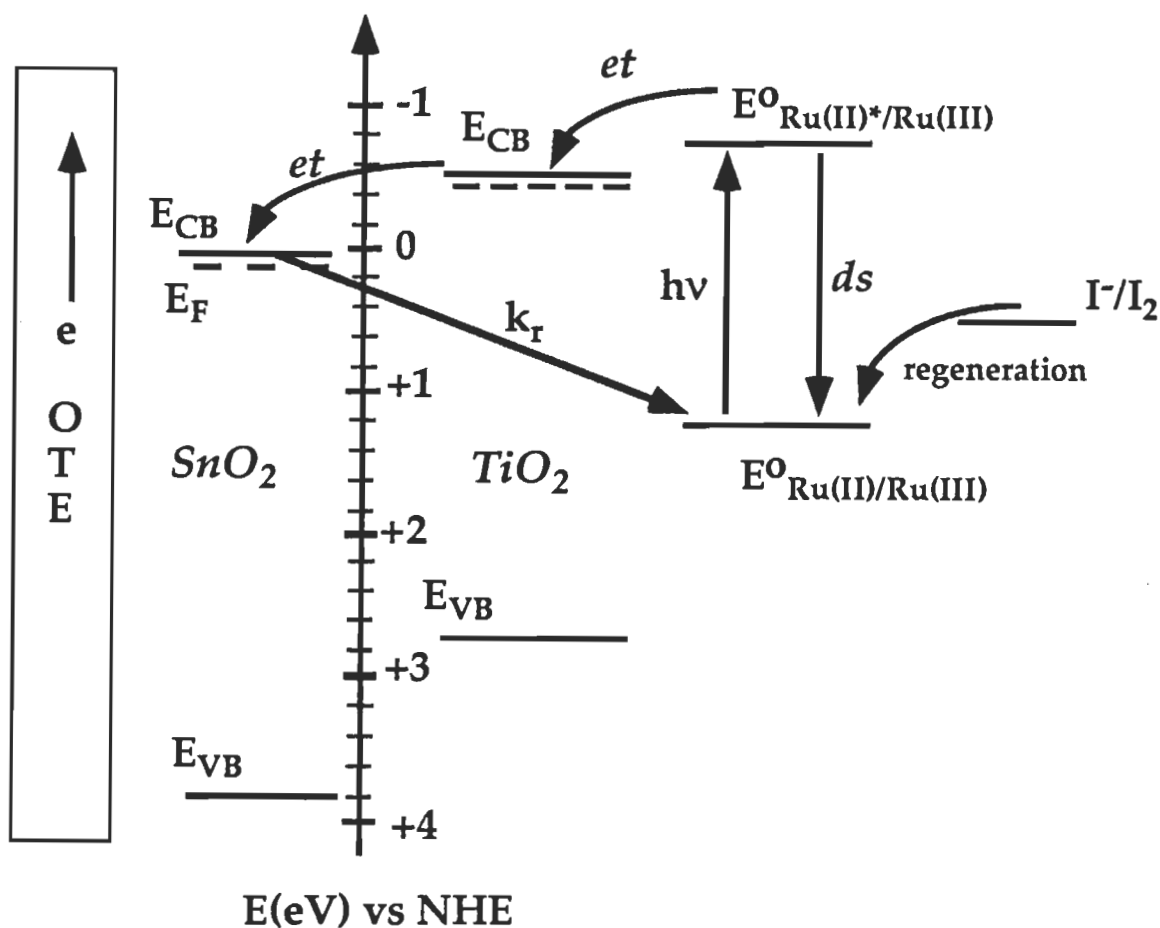


Figure 4.4: Energy level diagram illustrating the conduction band (CB) and valence band (VB) of SnO_2 and TiO_2 , and redox potentials (E^0) of ground and excited states of $Ru(II)$ and of redox couple I^-/I_3^- . The processes ds and et represent, respectively, the deactivation of $Ru(II)^*$ to the ground state and electron transfer, while k_r is the back electron transfer rate constant.

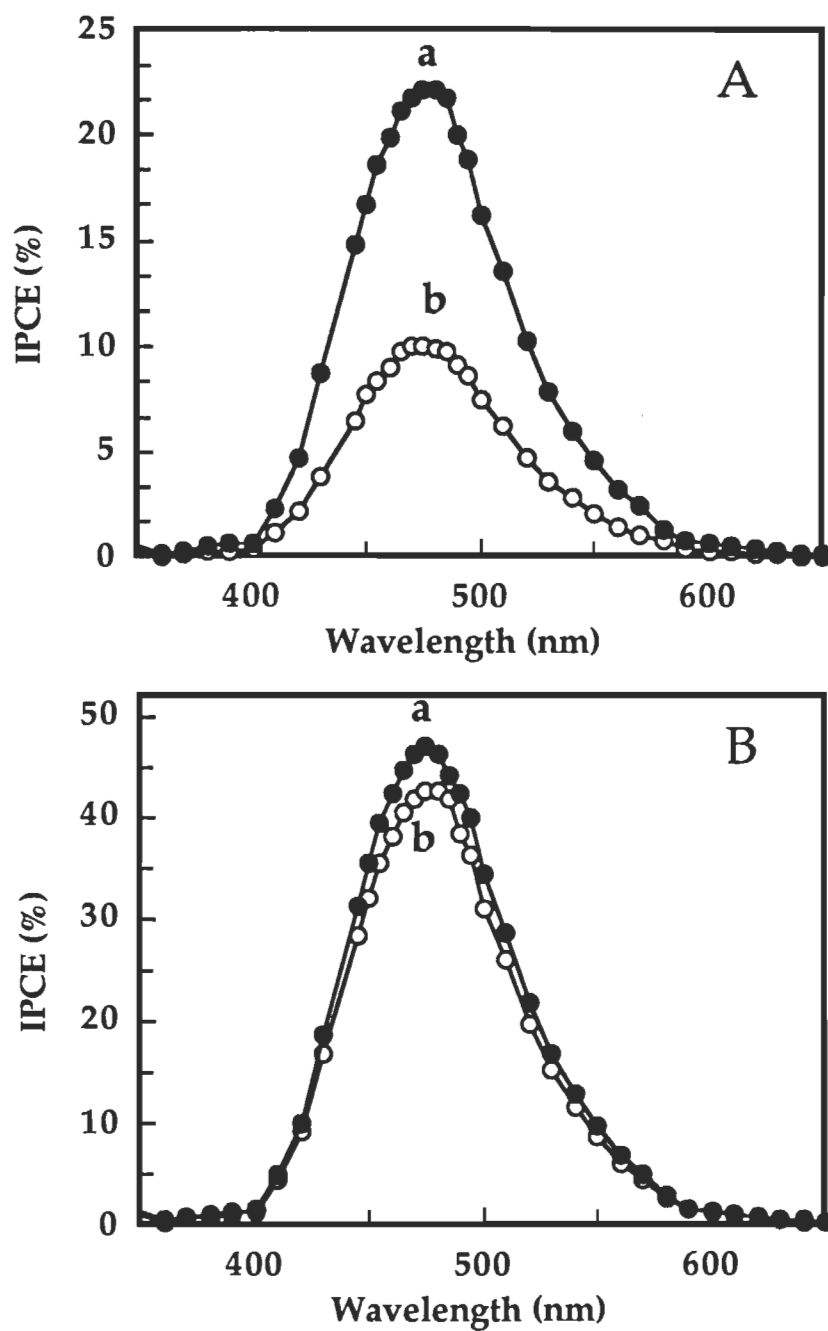


Figure 4.5: Photocurrent action spectra of (A) simple OTE/TiO₂/Ru(II), and (B) coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) systems for back face (a) and front face (b) illumination modes. (electrolyte: 0.04 M I₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile). The thickness of the semiconductor films are as described in Fig. 4.3.

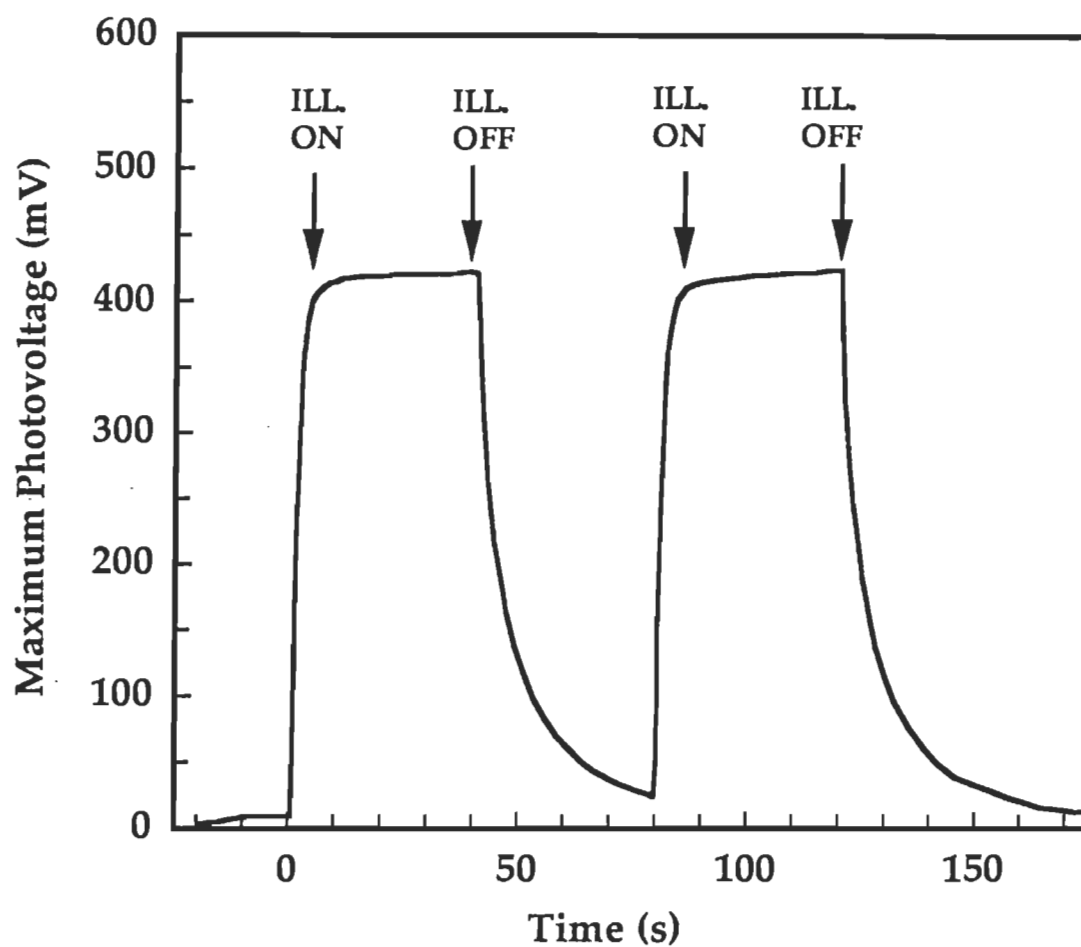


Figure 4.6: Open-circuit photovoltage response of OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system to visible light illumination. (electrolyte: 0.04 M I₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile).

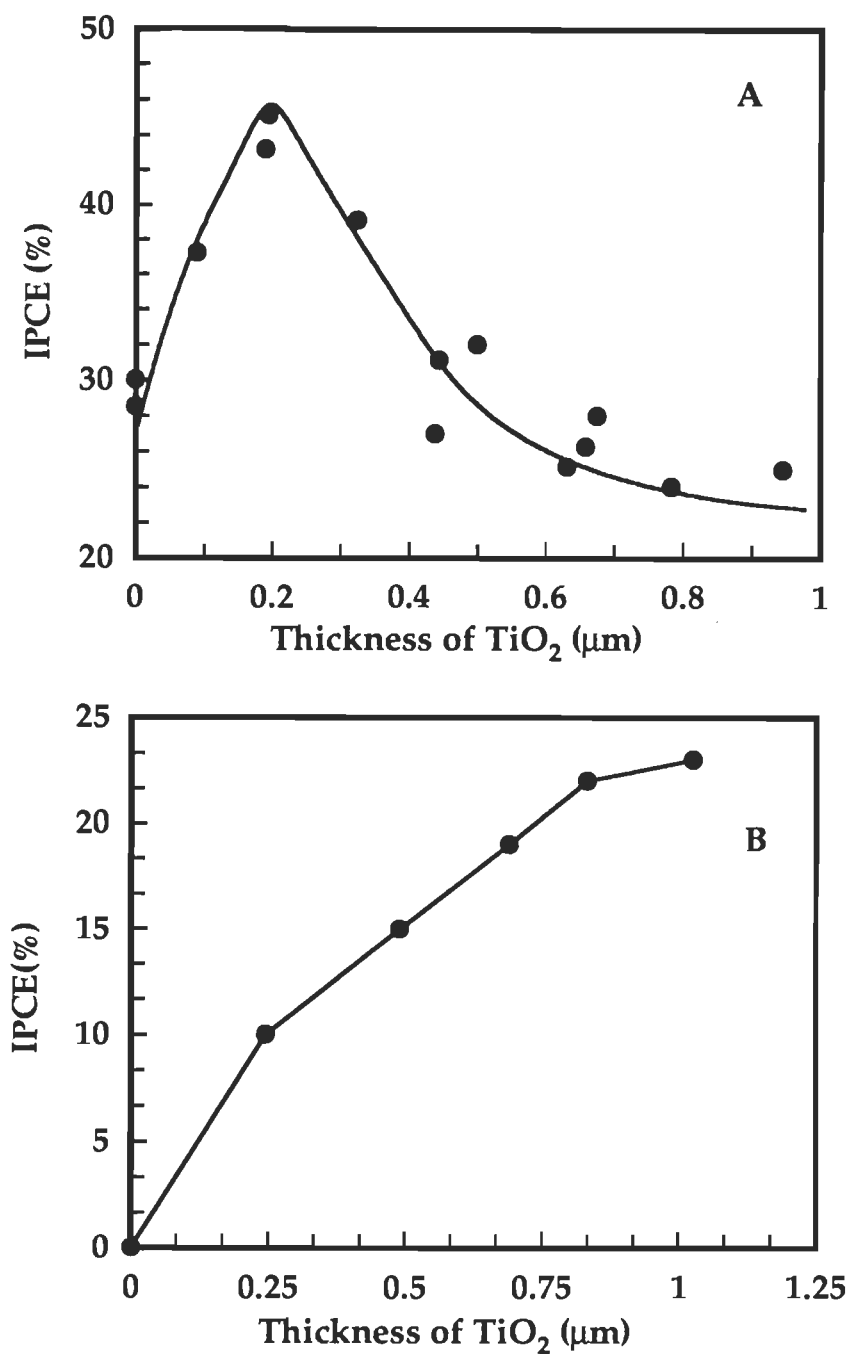


Figure 4.7: Variation of IPCE at 460 nm with the thickness of TiO₂ film in (A) coupled OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) system; the thickness of SnO₂ film was kept constant at 0.75 μm, and zero thickness of TiO₂ film refers to OTE/SnO₂/Ru(II), and (B) simple OTE/TiO₂/Ru(II) system. (electrolyte: 0.04 M I₂ and 0.5 M LiI in acetonitrile).

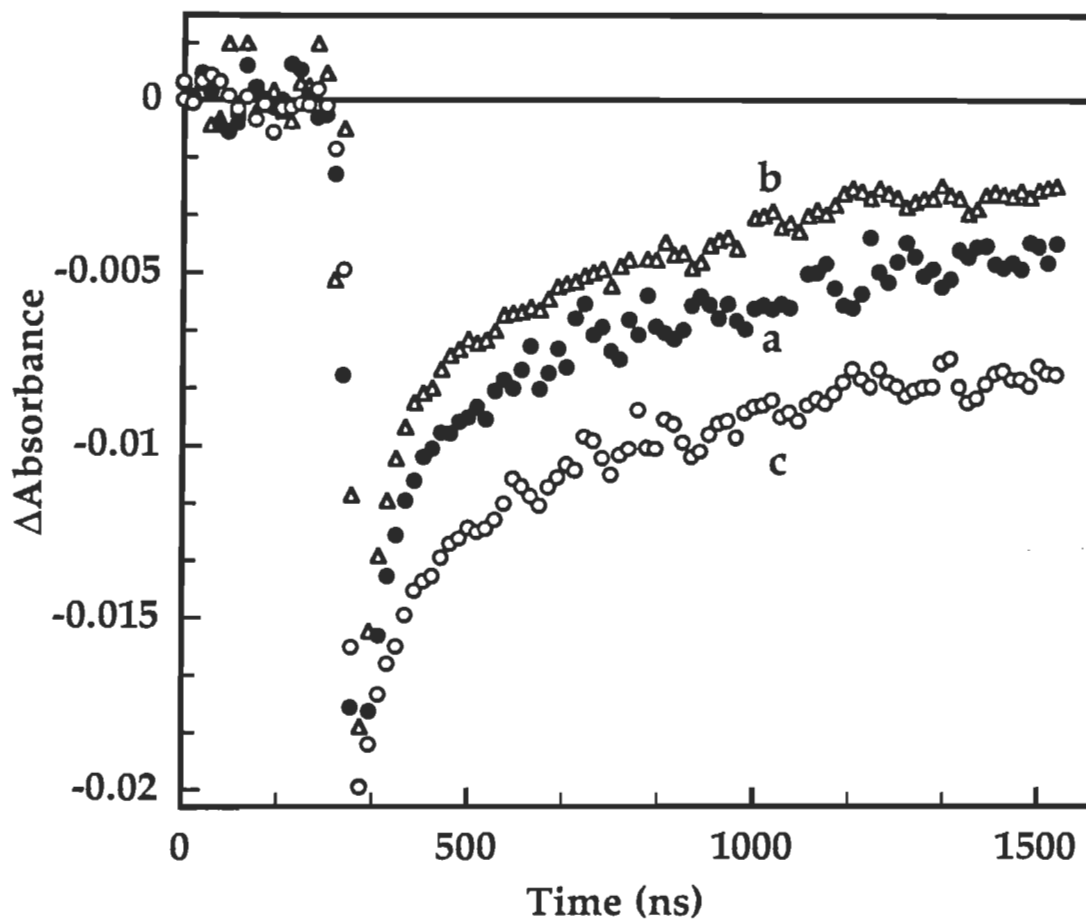


Figure 4.8: Absorption-time profiles recorded at 397 nm following the 532 nm laser pulse excitation of (a) OTE/SnO₂/Ru(II), (b) OTE/TiO₂/Ru(II), and (c) OTE/SnO₂/TiO₂/Ru(II) systems.

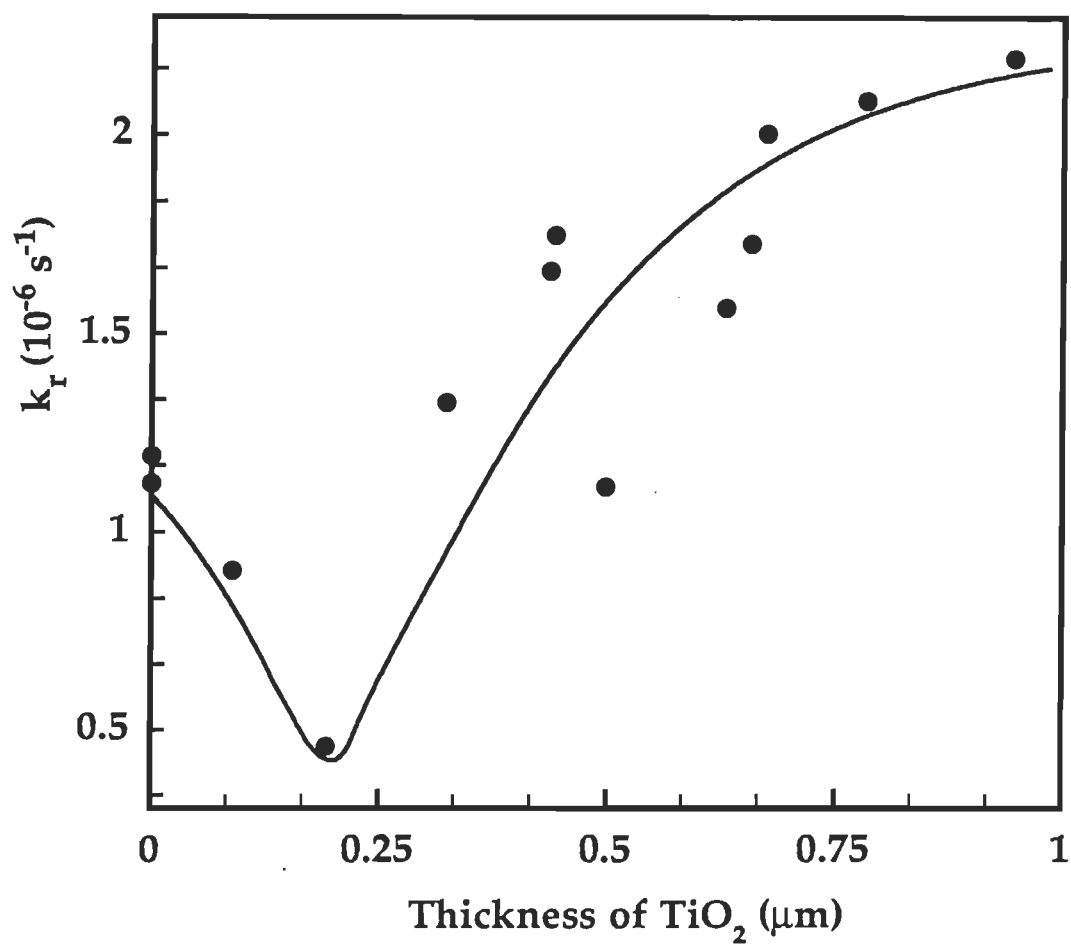


Figure 4.9: Dependence of back electron transfer rate constant, k_r , on thickness of TiO_2 film in coupled OTE/ SnO_2 / TiO_2 / Ru(II) system.

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS

L'étude des cellules photoélectrochimiques (CPE) basées sur la photosensibilisation des semiconducteurs nanocristallins par des sensibilisateurs organiques et inorganiques suscite, depuis quelques années, un intérêt particulier avec la "cellule de Grätzel".¹ Cette dernière, basée sur un film semiconducteur nanocristallin hautement poreux de TiO_2 photosensibilisé par un complexe de ruthénium (Ru(II)), à grande efficacité de conversion (10-12%), demeure la source d'inspiration de la présente thèse avec ses différents volets. Dans ce qui suit, nous allons faire une analyse sommaire des résultats obtenus lors de cette thèse ainsi que des recommandations pour des travaux futurs.

5.1 Agrégation sur la surface des colloïdes

Le but premier de la première partie de nos travaux²⁻⁴ était de substituer le complexe de Ru(II) par des molécules organiques, faciles à synthétiser et possédant de bonnes propriétés photophysiques. Toutefois, la faible efficacité de génération du photocourant et la piètre stabilité des CPE basées sur ces molécules les écartent, du moins pour l'instant, de toute application pratique. Les résultats obtenus avec la rhodamine 6G (Rh) au chapitre 2 vont dans la

même direction et n'auraient certainement pas été intégrés dans cette thèse si nous n'avions pas remarqué un phénomène fort intéressant, soit l'agrégation des molécules de Rh sur la surface des semiconducteurs nanocristallins SnO_2 . Cette agrégation se produit même à de faibles concentrations (10^{-5} M) des molécules Rh et est le résultat d'une forte interaction électrostatique entre ces dernières et les colloïdes utilisés. Ainsi, en augmentant la concentration des colloïdes SnO_2 et SiO_2 , l'absorption du monomère à 525 nm décroît avec une apparition simultanée de nouvelles bandes d'absorption à 475 nm et 495 nm, respectivement. L'observation de points isosbestiques à 505 nm (avec SnO_2) et 490 nm (avec SiO_2) suggère que les monomères et les agrégats sont en équilibre. Ces agrégats ont été identifiés comme étant des dimères de type H avec une configuration "face-à-face". Nous avons proposé que l'agrégation se fait en deux étapes, soit l'association, en premier lieu, d'une molécule de Rh avec SnO_2 (ou SiO_2), suivie de son interaction sur la surface colloïdale avec une autre molécule de Rh produisant l'agrégation.

La technique de la photolyse par éclairs lasers dans le domaine du picoseconde ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm, $\tau_{\text{ex}} = 18$ ps) nous a permis d'identifier les différents états excités. Ainsi, les états excités singulets du monomère, Rh, et du dimère, $(\text{Rh})_2$, ont une absorption transitoire maximale à 435 nm mais avec des durées de vie différentes, soit 4.5 ns et 250 ps, respectivement. L'injection de charges dans SnO_2 a été sondée par l'utilisation de $(\text{Rh})_2$ sur SiO_2 comme référence et en prenant les spectres d'absorption transitoire à des délais de temps plus longs. En présence de SnO_2 , une nouvelle absorption transitoire à 455 nm est apparue contre aucune en présence de SiO_2 . Elle correspond à la formation du radical cation de $(\text{Rh})_2$, soit $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$, résultat de l'injection de charges de $(\text{Rh})_2^*$ dans la

bande de conduction de SnO_2 . Le lissage (curve fitting) du profil de l'absorption à 455 nm nous a permis d'obtenir une constante de vitesse de l'injection de charges, k_{et} , de l'ordre de $5.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

La technique de la photolyse par éclairs lasers dans le domaine du nanoseconde ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\tau_{\text{ex}} = 6 \text{ ns}$) a été utilisée pour étudier le transfert inverse d'électrons, k_r , en suivant la décroissance de l'absorption transitoire à 455 nm caractérisant $(\text{Rh})_2^{+\bullet}$. Ce processus est trouvé lui aussi rapide et est seulement d'un à deux ordres de grandeur plus petit que k_{et} . Le faible rapport (k_{et}/k_r) en comparaison à celui obtenu avec le complexe de ruthénium (> 1000), est à notre avis, l'une des principales raisons de la faible performance de la CPE $\text{OTE}/\text{SnO}_2/(\text{Rh})_2$. Nous avons, à cet effet, construit cette dernière par déposition successive, sur une plaque conductrice OTE, d'un film de SnO_2 nanocristallin suivie de l'adsorption de molécules de Rh. Ces dernières s'agrégent sur la surface du film semiconducteur. La cellule construite a généré un photocourant anodique à la suite d'une excitation lumineuse dans le visible. La parfaite correspondance entre le spectre du photocourant et le spectre d'absorption des dimères a confirmé la participation de ces derniers dans la génération du photocourant. Le mécanisme de génération du photocourant a aussi été examiné en étudiant sa dépendance avec un potentiel externe appliqué au film SnO_2 . Par ailleurs, nous avons observé que la stabilité de la CPE $\text{SnO}_2/(\text{Rh})_2$ n'est pas bonne et qu'une désorption du dimère commence en présence de l'électrolyte. Ces résultats montrent les limites de l'utilisation des molécules organiques pour la conversion énergétique mais ils restent importants dans les études reliées à l'agrégation de ces molécules.

5.2 Interaction de l'électrolyte avec le sensibilisateur

Au chapitre 3, nous avons mené une étude systématique pour comprendre le rôle de l'électrolyte dans le fonctionnement des CPE basées sur la photosensibilisation des semiconducteurs nanocristallins par un complexe polypyridyle de ruthénium, Ru(II).⁵ (Nous avons déjà expliqué au chapitre 1, section 1.6, les raisons de la substitution de la rhodamine par Ru(II)). Nous voulions, entre autres, étudier l'interaction des ions iodures (I^-), présents dans l'électrolyte, avec l'état excité du Ru (II), Ru(II)* et aussi la régénération du Ru(II) par les ions I^- à la suite du processus d'injection de charges. Pour cela, nous avons construit deux types de CPE, soit OTE/SiO₂/Ru(II) et OTE/SnO₂/Ru(II) (OTE est une plaque conductrice). Dans le cas de la première cellule, nous avons vu que les ions I^- participent au quenching de fluorescence de Ru(II)*. Ce quenching compétitionne avec la désactivation radiative de Ru(II)* pour des concentrations d'ions I^- supérieures à 0.01 M. À l'aide de deux techniques différentes (courbe de Stern-Volmer et décroissance d'émission), nous avons calculé la constante de vitesse bimoléculaire de quenching qui est de l'ordre $\sim 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur moindres qu'un processus de diffusion contrôlée.

Cette interaction peut générer Ru(I) et $I_2^{\bullet-}$, produits résultant du transfert d'électrons entre I^- et Ru(II)* mais seulement à de fortes concentrations d'ions I^- ($> 0.1 \text{ M}$). La technique de la photolyse par éclairs lasers dans le domaine du nanoseconde ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\tau_{\text{ex}} = 6 \text{ ns}$) nous a permis de confirmer la formation du $I_2^{\bullet-}$ par l'observation, entre autres, d'une absorption transitoire à 397 nm. Il est à noter que cette longueur d'ondes représente, d'une

part, un point isosbestique pour l'état excité Ru(II)^* et celui fondamental Ru(II) (donc aucune absorption transitoire ne peut être due à Ru(II)^* ou à la déplétion de Ru(II)) et d'autre part, le radical $\text{I}_2^{\bullet-}$ a une absorption dans cette région avec un maximum à 380 nm. La formation de $\text{I}_2^{\bullet-}$ nous a amené à nous demander si Ru(I) participe à la génération du photocourant dans la CPE. Toutefois, nous avons écarté cette possibilité car le rendement quantique de ce processus est faible ($< 10\%$).

La situation est complètement différente avec la cellule $\text{OTE/SnO}_2/\text{Ru(II)}$. En effet, nous avons prouvé que, dans ce cas, la désactivation de Ru(II)^* par les ions I^- ne peut pas compétitionner avec l'injection de charges du Ru(II)^* dans la bande de conduction de SnO_2 , qui produit Ru(III) . Ce dernier processus est rapide et a lieu dans le domaine du femtoseconde-picoseconde, ce qui ne laisse pas assez de temps aux ions I^- d'interagir avec Ru(II)^* . Nous avons aussi suivi, par la photolyse laser, la formation de $\text{I}_2^{\bullet-}$ résultant de l'oxydation de I^- par Ru(III) pour régénérer Ru(II) et ainsi prévenir le transfert inverse d'électrons. Les résultats obtenus ont indiqué que la production de ce radical est un processus monophotonique, qu'elle a lieu même à de faibles concentrations d'ions I^- et qu'elle subit une saturation à des concentrations supérieures à 0.1 mM. Par ailleurs, pour calculer la constante de temps de la régénération de Ru(II) , résultant de la réaction entre Ru(III) et I^- , nous avons étudié les profils d'absorption-temps à 490 nm au lieu de ceux de l'état fondamental à 460 nm. En effet, à cette dernière longueur d'onde, $\text{I}_2^{\bullet-}$ a une absorption, ce qui nuisait à notre analyse. Une valeur de $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ fût obtenue.

En somme, à travers cette étude spectroscopique, nous avons essayé de comprendre les cinétiques et les détails des mécanismes d'interaction entre les ions I^- et $Ru(II)^*$ et $Ru(III)$. Le fonctionnement des CPE nécessite l'utilisation de concentrations élevées du couple redox utilisé comme électrolyte. Toutefois, cette approche peut causer une augmentation du taux du quenching de l'état excité du sensibilisateur, responsable de l'injection de charges. Dans l'exploration de nouveaux couples redox, les conséquences possibles de leur interaction avec l'état excité du sensibilisateur doivent donc être considérées avec précaution. Un prolongement naturel de ce travail serait d'étudier les propriétés photoélectrochimiques des CPE $OTE/SnO_2/Ru(II)$ à différentes concentrations de l'électrolyte. De cette façon, nous pourrions, d'une part, étudier leur effets sur les performances des cellules et d'autre part les optimiser.

5.3 Couplage des semiconducteurs

Le chapitre 4 a aussi traité le transfert inverse des électrons mais en utilisant le principe des semiconducteurs couplés pour le prévenir ou le supprimer.⁶ Pour mener cette étude, nous avons construit des CPE $OTE/SnO_2/Ru(II)$, et $OTE/TiO_2/Ru(II)$ (CPE non couplées ou simples) et $OTE/SnO_2/TiO_2/Ru(II)$ (CPE couplée). Les résultats obtenus ont indiqué que le couplage a un effet bénéfique sur la performance des cellules étudiées. Ainsi, une augmentation de 50 % et 100 % a été obtenue pour l'efficacité de génération du photocourant (IPCE) dans la cellule $OTE/SnO_2/TiO_2/Ru(II)$ comparée avec celles de $OTE/SnO_2/Ru(II)$ et $OTE/TiO_2/Ru(II)$, respectivement. Pour s'assurer que ces augmentations sont effectivement dues à une meilleure efficacité de séparation de charges (effet de couplage), nous avons construit une CPE couplée

inversée, soit $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$ et dans ce cas, la génération du photocourant était quasiment nulle, prouvant ainsi notre hypothèse.

Une autre indication de l'effet du couplage nous est apportée par l'étude de IPCE avec le sens de l'illumination (BF: back face et FF: front face). Contrairement aux CPE non couplées qui montrent une dépendance avec ce paramètre, le photocourant obtenu avec la CPE couplée, dans les deux sens de l'illumination, était très comparable. Nous croyons que ce phénomène s'explique aussi par le fait que l'électron injecté de Ru(II)^* à la bande de conduction de TiO_2 est rapidement transféré à celle de SnO_2 , ce qui augmente la distance de la paire électron-trou photogénérée. L'étude du transfert inverse d'électrons a confirmé ces résultats. En effet, l'étude de ce paramètre a démontré que son taux (k_r) a diminué de 3-5 fois dans le cas des CPE couplées comparées à celles simples. Toutes ces constatations confirment donc qu'une meilleure séparation de charges a lieu dans les cellules couplées.

Une autre originalité de ce travail a résidé dans l'étude du IPCE de la CPE couplée $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ru(II)}$ avec l'épaisseur du film nanocristallin TiO_2 . Nous avons ainsi constaté que cet IPCE augmente initialement à cause de l'effet du couplage, mais commence à décroître par la suite (épaisseur $> 0.2 \mu\text{m}$) en augmentant davantage l'épaisseur de TiO_2 . Ce résultat corrobore bien avec celui de la dépendance de k_r qui est la même que celle du IPCE mais inversée, c.à.d, une augmentation du IPCE coïncide avec une diminution de k_r et vice versa. Ceci nous a amené à proposer qu'il existe une balance délicate ou critique entre le processus de séparation de charges et celui de la recombinaison et donc à mettre en évidence l'importance de l'optimisation de l'épaisseur des films nanocristallins. Tous ces résultats montrent qu'effectivement le couplage

des semiconducteurs est bénéfique et offre une approche simple et efficace pour minimiser le transfert inverse d'électrons, mais qu'il peut aussi être néfaste si les épaisseurs des films nanocristallins ne sont pas optimisées.

5.4 Perspectives de recherche

L'étude des cellules photoélectrochimiques basées sur la photosensibilisation des semiconducteurs nanocristallins est récente et est donc encore à l'état embryonnaire. Les perspectives de recherche sont encore intéressantes car plusieurs interrogations et problèmes tant sur le plan fondamental qu'appliqué doivent être solutionnés. Dans ce qui suit, nous aborderons quelques points essentiels en proposant, en même temps, des techniques expérimentales. Nous diviserons cette section en deux parties, soit une qui traitera l'aspect fondamental et l'autre, l'aspect appliqué.

5.4.1 Aspects fondamentaux

Les mécanismes de fonctionnement de ces cellules ne sont pas encore bien compris. Les questions fondamentales que nous pouvons soulever sont nombreuses mais les plus importantes restent: quel est le mécanisme exact de la séparation de charges dans les films semiconducteurs nanocristallins? Comment se fait le transport dans ces films? De quelle nature est-il? Quelle est la longueur de diffusion de porteurs minoritaires? Nous croyons que la réponse à ces questions est vitale pour la compréhension du transfert d'électrons dans ces systèmes et donc importante dans la fabrication de CPE efficaces.

5.4.1.1 Séparation de charges

Les détails de ce mécanisme sont à l'étude par les scientifiques. Nous avons déjà mentionné qu'à cause de la taille des nanocristaux, il ne peut pas exister un champ électrique interne à l'interface semiconducteur nanocristallin/électrolyte comme celui présent à l'interface semiconducteur polycristallin/électrolyte et qui est responsable de la séparation de charges. Toutefois, la similarité des caractéristiques courant-voltage et de la dépendance du photovoltage avec l'intensité incidente dans les deux systèmes intriguent la communauté scientifique.^{2,7,8} Certaines réponses ont été avancées mais restent exploratoires. À titre d'exemple, nous avons, nous-même, proposé dans un précédent travail, que l'injection de charges crée un degré d'accumulation des électrons dans les particules semiconductrices, ce qui altère les énergies des niveaux de fermi et crée, par conséquent, un gradient de potentiel qui est ainsi responsable de la séparation des charges.² La nature de ce potentiel interne peut ressembler qualitativement à celui présent à l'interface semiconducteur polycristallin/électrolyte. Toutefois, nous restons convaincu que la meilleure technique pour vérifier la nature de ce potentiel est la mesure de la capacité. À cet égard, notons que lors de nos travaux de maîtrise, nous avons déjà utilisé cette approche (dans le domaine des basses fréquences) avec succès pour caractériser des cellules photovoltaïques à base de chlorophylle a.^{9,10}

5.4.1.2 Transport de charges

Certains travaux ¹¹⁻¹⁴ ont essayé de traiter ce phénomène mais ils restent mitigés ou n'ont pas utilisé les techniques appropriées. La technique du temps de vol est, par contre, idéale car elle permet, entre autres, de déterminer la

nature du transport (dispersif ou non dispersif) ainsi que la mesure de la mobilité.¹⁵ Par ailleurs, l'analyse détaillée des caractéristiques courant-voltage¹⁶ en regard aux mécanismes théoriques déjà disponibles permettra certainement de comprendre davantage ce processus. Il est à noter que ces techniques ont déjà été utilisées avec succès sur d'autres systèmes (cellules photovoltaïques à base de chlorophylle a) dans notre laboratoire et peuvent certainement être adaptées facilement aux cellules basées sur les semiconducteurs nanocristallins.

5.4.1.3 Longueur de diffusion

Elle se définit par la distance moyenne qu'un porteur diffuse avant d'être perdu par recombinaison avec une charge de signe opposé. Elle est donc la mesure directe de la vie des paires électron-trou photogénérées avant recombinaison et détermine combien de photocourant peut être généré par la cellule. Elle affecte, par conséquent, directement les performances des CPE. La détermination de ce paramètre peut se faire de différentes façons, mais la technique la plus utilisée est la mesure de l'intensité de la lumière nécessaire pour maintenir un photocourant constant (ou un photovoltage) à différentes longueurs d'ondes. Lors de notre maîtrise, nous l'avons utilisée pour déterminer la longueur de diffusion des excitons de la chlorophylle a¹⁷ et à notre connaissance aucun travail n'a encore été fait dans ce sens sur les films semiconducteurs nanocristallins.

5.4.2 Aspects appliqués

Plusieurs approches sont à considérer. Nous nous limiterons dans ce qui suit à deux qui nous paraissent les plus importantes, en nous attardant

davantage sur le dernier point que nous considérons d'une importance majeure.

5.4.2.1 Développement des systèmes couplés

Les résultats présentés au chapitre 4 sont encourageants et incitent à des études plus poussées sur la morphologie des électrodes nanocristallines mais aussi à l'optimisation des paramètres expérimentaux. Dans la même perspective, des résultats préliminaires et exploratoires nous laissent croire que le couplage de trois semiconducteurs de niveaux d'énergie adéquats aide à diminuer davantage le transfert inverse d'électrons et ainsi à améliorer la performance de ces CPE.

5.4.2.2 Cellules solides

Un des problèmes technologiques majeurs qui limite la commercialisation de ces CPE est l'électrolyte. En effet, ce dernier pose des problèmes de contamination, de stabilité, de longévité et d'utilisation. Cao *et al.*¹⁸ ont publié récemment une lettre où la configuration de la cellule était, de l'avis même des auteurs, quasi-solide car l'électrolyte a été substitué par un électrolyte gel de polymère (électrolyte solide). Toutefois, ce dernier pose le problème de la faible mobilité des ions.

Le cas idéal serait de remplacer tout simplement l'électrolyte par un matériau solide qui jouerait le même rôle sans pour autant modifier la structure de la cellule et son efficacité. Ceci reviendrait à construire une cellule formée d'un film nanocristallin (par ex. SnO_2 ou TiO_2) sur lequel on adsorbe une couche d'un sensibilisateur et par la suite on dépose un matériau solide.

Ainsi, nous aurons une cellule solide basée sur la photosensibilisation. Ce type de cellules a été développé auparavant mais le semiconducteur était sous forme polycristalline.^{19,20} Trois critères restent importants dans le choix du matériau: (1) sa transparence à la lumière visible, pour ne pas jouer le rôle de filtre, est essentielle, (2) sa déposition ne doit pas dégrader ou dissoudre la couche sensibilisatrice et (3) le niveau d'énergie de l'état excité, S^* , du sensibilisateur doit être plus élevé que la bande de conduction du semiconducteur nanocristallin alors que son niveau fondamental, S_0 , plus bas que la bande de valence ou le niveau de fermi du matériau choisi. Une approche intéressante à considérer est de substituer l'électrolyte par un métal avec une fonction de travail appropriée ou un semiconducteur de type p.^{21,22} Un tel choix peut s'expliquer par le fait que le métal pourrait fournir des électrons au sensibilisateur pour le régénérer alors qu'un semiconducteur de type p pourrait accepter les trous du sensibilisateur et les transporter car ils sont les porteurs majoritaires.

5.5 Pensées

Enfin, permettez-moi d'achever cette thèse par deux versets coraniques. Dans le premier, Allah décrit son estime pour les savants, il dit " *Dis: «Est-ce qu'ils sont égaux, ceux qui savent et ceux qui ne savent pas»* " (Saint Coran, 29:9) alors que dans le deuxième, il montre, malgré tout, les limites de l'être humain en disant " *Et on ne vous a apporté que peu de science* " (Saint Coran, 17:85).

5.6 Références

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature (London)* **1991**, 353, 737-40.
- (2) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V.; Das, S.; George Thomas, K.; George, M. V. *Langmuir* **1995**, 11, 1777-1783.
- (3) Nasr, C.; Liu, D.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11054-11061.
- (4) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. **1998**, résultats inédits.
- (5) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4944-4951.
- (6) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10047-10056.
- (7) Södergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S.-E. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5552-5556.
- (8) Ghosh, P. K.; Feng, T. *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 230.
- (9) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kassi, H.; Nsengiyumva, S.; Leblanc, R. M. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **1995**, 36, 261-270.
- (10) Taleb, T.; Nasr, C.; Hotchandani, S.; Leblanc, R. M. *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 1701.
- (11) Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, 32, 245-257.

- (12) Lindstrom, H.; Rensmo, H.; Sodergren, S.; Solbrand, A.; Lindquist, S. J. *Phys. Chem.* **1996**, 3084-3088.
- (13) Solbrand, A.; Lindström, H.; Rnesmo, H.; A., H.; Lindquist, S. E.; Södergren, S. J. *Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2514-2518.
- (14) Cao, F.; Oskam, G.; Meyer, G. J.; Searson, P. C. J. *Phys. Chem.* **1996**, 100, 17021-17027.
- (15) Kassı, H.; Hotchandani, S.; Leblanc, R. M. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 2283.
- (16) Oueriagli, A.; Kassı, H.; Hotchandani, S.; Leblanc, R. M. J. *Appl. Phys.* **1992**, 71, 5523-5530.
- (17) Nasr, C.; Taleb, T.; Hotchandani, S.; Leblanc, R. M. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1823.
- (18) Cao, F.; Searson, P. C. J. *Phys. Chem.* **1995**, 99, 17071.
- (19) Skotheim, T.; Yang, J. M.; Otvos, J.; Klein, M. P. J. *Chem. Phys.* **1982**, 77, 6151-61.
- (20) Skotheim, T.; Yang, J. M.; Otvos, J.; Klein, M. P. J. *Chem. Phys.* **1982**, 77, 6144-50.
- (21) Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kumarsinghe, A. R.; Wijayantha, K. G. U.; Sirimanne, P. M. *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, 10, 1689-1693.
- (22) O'Regan, B.; Schwartz, D. T. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1349.